

Untersuchungen
über die Auswirkungen von
Metallgehalten
in kommunalen Klärschlämmen
auf die Geochemie, Rohstoffwirtschaft
und Umweltbelastung
eines hochindustrialisierten Gebietes

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

1978

vorgelegt von
Diplom-Mineraloge
Hermann Kollmann

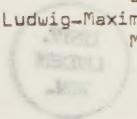
Juli 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen
über die Auswirkungen von
Metallgehalten in kommunalen Klärschlämmen
auf die Geochemie, Rohstoffwirtschaft und Umweltbelastung
eines hochindustrialisierten Gebietes

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Diplom-Mineraloge
H e r m a n n K o l l m a n n
Juli 1977



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. F. Fröhlich

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1978

D a n k s a g u n g

Die analytischen Arbeiten wurden am Staatlichen Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie in Regensburg unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Friedrich Fröhlich durchgeführt.

Einen Teil dieser Untersuchungen finanzierte das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, dem der Verfasser Dank schuldet.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Fröhlich für die wertvollen Diskussionen und Ratschläge, dem Vorsitzenden des Bayerischen Städteverbandes, Herrn Oberbürgermeister Josef Deimer, Landshut, für sein Interesse und seine stete Unterstützung sowie Herrn Prof. Dr. Ekkehard Preuss. dessen jahrelange Unterweisung es mir ermöglichte, die optische Emissionsspektralanalyse zu dieser Arbeit erfolgreich einzusetzen.

Inhalt

Zusammenfassung	1
Einleitung	3
Fragestellung	5
Analytischer Teil	10
Auswahl der Proben	10
Probenvorbehandlung	13
Analysendurchführung	14
Meßergebnisse	22
Trocken- und Glührückstand	22
Mineralbestand	25
Hauptelemente	26
Metallgehalte	27
Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen	45
Diskussion	46
Mineralbestand	46
Hauptelemente	47
Streuung der Metallgehalte	48
Bildung repräsentativer Konzentrations- mittelwerte von Metallen	54
Ausmaß, Ursachen und Bedeutung der Metallkonzentrationen	57
Anhang	80
Testmischungen	81
Graphische Darstellungen	84
Vergleich der Meßergebnisse mit Klärschlamm- untersuchungen anderer Autoren, mit rezenten Sedimenten und Bodenmittelwerten	98
Literatur	104

Z u s a m m e n f a s s u n g

Nach Endausbau der Abwasserreinigung ist in der Bundesrepublik Deutschland mit einem Anfall von jährlich 50 Millionen Tonnen Schlamm aus kommunalen Kläranlagen zu rechnen. Man entledigt sich dieser Schlämme entweder durch Aufbringen auf landwirtschaftliche und zu rekultivierende Flächen oder durch Deponierung in nassem, getrocknetem und veraschtem Zustand.

Durch die Untersuchung von 117 Schlammproben aus 20 Anlagen in der Bundesrepublik sollten einige der hierbei entstehenden Fragen der Geochemie, der Rohstoffwirtschaft und der Umweltbelastung geklärt werden.

Die Interpretation der Meßwerte, die mit Hilfe der optischen Emissionsspektralanalyse, der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Röntgendiffraktometeranalyse erhalten wurden, brachte folgende Ergebnisse:

- 1) Schwermetalle stellen einen bedeutsamen Anteil an der Zusammensetzung kommunaler Klärschlämme dar.
- 2) Die zeitlichen Schwankungen der Metallkonzentrationen im Schlamm einer Kläranlage sind klein gegenüber der Streuung der Konzentrationen in den Schlämmen aus verschiedenen Anlagen.
- 3) Die Bildung eines nach der anfallenden Schlammmenge gewichteten Mittels der Metallkonzentrationen in den Schlämmen der verschiedenen Kläranlagen ermöglicht eine gute Abschätzung der Metallmengen, die in den kommunalen Klärschlämmen der Bundesrepublik enthalten sind.
- 4) Einige Metalle, insbesondere seltene und wertvolle wie Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn sind in kommunalen Klärschlämmen gegenüber ihrer natürlichen Häufigkeit sehr stark angereichert.
- 5) Die Konzentrationen von Edelmetallen in der Trockensubstanz kommunaler Klärschlämme liegen häufig über der Grenze der bergmännischen Bauwürdigkeit von Erzen. Durch spezielle Maßnahmen bei der Schlammbehandlung kann eine weitere Anreicherung erzielt werden.

- 6) Einige Metalle wie Ag, Cd, Sn und Bi sind in den Klärschlämmen der Bundesrepublik in Mengen enthalten, die mehr als ein Zehntel des industriellen Gesamtverbrauches dieser Metalle betragen und oft einem Mehrfachen der bergmännischen Eigenproduktion der Bundesrepublik Deutschland entsprechen.
- 7) Eine gleichmäßige Dispersion der Klärschlämme über die Fläche der Bundesrepublik würde die Bodendurchschnittsgehalte einiger Metalle innerhalb weniger Jahre verdoppeln.
- 8) Bei vielen Metallen müssen zusätzlich zu den bekannten Immissionsquellen weitere Ursachen angenommen werden, die eine Zufuhr beträchtlicher Metallmengen in das Abwasser bewirken. Im Falle von Au, Y, La, Zr, Nb, Ba und Sb konnten bislang unberücksichtigte Quellen ermittelt werden.
- 9) In den Klärschlämmen bestimmen neben den Tonmineralen Kaolinit und Illit die Feldspäte, Dolomit, Calcit und Quarz den Mineralbestand.
- 10) Auch in Stichproben von Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen sind hohe Metallanreicherungen feststellbar, die eine gemeinsame Wiederaufbereitung mit Klärschlammaschen denkbar machen.

Einleitung

Einige Grundlagen zur Beurteilung der geochemischen Bedeutung kommunaler Klärschlämme in hochindustrialisierten Gebieten.

1. Begriffsbildung

Klärschlämme sind das Ergebnis der Reinigung von Abwässern. Die Schlämme kommunaler Kläranlagen enthalten Exkremente, Straßenkehricht und Abfallstoffe industriellen, gewerblichen und häuslichen Ursprungs.

Der Feststoffgehalt beträgt je nach Entwässerungsgrad und -verfahren 2 bis 40 %. Um die Schlämme verschiedener Städte untereinander vergleichbar zu machen, sind im Folgenden alle Gehaltsangaben auf Trockensubstanz bezogen, falls nicht aus besonderen Gründen die Konzentrationen in der Schlammasche herangezogen werden.

2. Menge der kommunalen Klärschlämme

Nach Angaben des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten wird erwartet, daß im Endausbau der Abwasserreinigung etwa 50 Mio m³ Schlamm (Wassergehalt 95 %) aus kommunalen Kläranlagen jährlich in der Bundesrepublik anfallen (22). Im Abfallwirtschaftsprogramm '75 der Bundesregierung wird weiter festgestellt:

"Diese Schlammmenge läßt sich nicht verringern, es sei denn auf Kosten der Abwasserreinigung. Der Anfall an Klärschlamm wirft zur Zeit beträchtliche Probleme auf. Die Verwertung stößt wegen des teilweisen Gehalts an Schwermetallverbindungen und anderer umweltbelastender Bestandteile z. B. cancerogener Stoffe in vielen Fällen auf erhebliche Schwierigkeiten."

3. Entsorgung der kommunalen Klärschlämme

Im Normalfalle werden die kommunalen Klärschlämme auf land- und forstwirtschaftliche sowie zur Rekultivierung bestimmte Flächen verbracht.

Ist dies aus toxikologischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, so werden die Schlämme naß oder getrocknet deponiert. Manche Küstenstädte wenden das Verfahren des "Ocean dumping" an, d. h. Verschiffen auf Hohe See. Die Verbrennung und anschließende Aschedeponierung wird nur in Ausnahmefällen durchgeführt, da dies eine sehr kostenintensive Maßnahme darstellt. Die Kompostierung von Klärschlämmen zusammen mit Hausmüll ist ein weiterer Versuch der Entsorgung.

F r a g e s t e l l u n g

Da die kommunalen Klärschlämme entweder, bei land- und forstwirtschaftlicher Verwendung, dispergirt oder im Falle der Deponie räumlich begrenzt einen Faktor der Geochemie der Pedosphäre darstellen, treten unter anderen folgende Frage auf:

- 1) Welche Zusammensetzung weisen kommunale Klärschlämme auf?
- 2) Ändern sich die Metallkonzentrationen in den Schlämmen im Zeitverlauf und im Vergleich örtlich verschiedener Kläranlagen?
- 3) Kann ein Mittelwert der Metallkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen eines größeren Gebietes angegeben werden, der die Ermittlung der darin enthaltenen Metallmengen ermöglicht?
- 4) Treten bestimmte Metalle besonders stark in kommunalen Klärschlämmen auf?
- 5) Gibt es Metallkonzentrationen, die im Bereich bergmännischer Bauwürdigkeit von Erzen liegen?
- 6) Stellen die in den Klärschlämmen enthaltenen Metalle einen wesentlichen Teil des industriellen Gesamtverbrauches dar?
- 7) Sind die Metallmengen in den Klärschlämmen ausreichend um im Falle ihrer Dispersion eine spürbare Änderung der Metallkonzentrationen natürlicher Böden in einem größeren Gebiet zu bewirken?
- 8) Welche Quellen sind für die Metallgehalte in kommunalen Klärschlämmen von Bedeutung?
- 9) Welchen Mineralbestand weisen kommunale Klärschlämme auf?
- 10) Sind die Aschen kommunaler Klärschlämme mit den Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen vergleichbar?

Ein Ansatz zur Klärung dieser Fragen soll in der folgenden Arbeit gemacht werden.

Als bekannt können hierbei folgende Tatsachen und Ergebnisse anderer Untersuchungen vorausgesetzt werden:

- 1) Die Zusammensetzung kommunaler Klärschlämme ist von der Abwasserfracht und von der Reinigungsleistung der Anlage abhängig.

1. 1. Die Zusammensetzung von Abwasser und Abwasserfracht

Ein gewisser Unterschied besteht zwischen Abwässern aus Misch- und aus Trennkanalisation. Die Abwässer der Mischkanalisation setzen sich zusammen aus häuslichen, gewerblichen und industriellen Abwässern und den als Regenwasser bezeichneten Abflüssen von Straßen Plätzen und Dächern. Im Falle einer Trennkanalisation wird das Regenwasser in gesonderten Leitungen geführt. Die Trennkanalisation wird vornehmlich in Neubaugebieten und Vorstädten angewandt. In vielen Städten bestehen beide Systeme nebeneinander.

Eine Aufgliederung der untersuchten Schlämme nach Kanalisationsarten konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da die vorhandenen Daten hierzu nicht ausreichten und die verschiedenen Zwischenstufen der Systeme zu zahlreich sind. Durch den Regenwasserüberlauf, der den Kläranlagen vorgeschaltet ist, wird bei starken Regenfällen die Anlage kurzgeschlossen und somit eine Art Trennkanalisation durchgeführt.

Die Fracht der Abwässer setzt sich zusammen aus den Inhaltsstoffen von Frischwasser und Niederschlägen, aus häuslichen, gewerblichen und industriellen Einleitungen in fester und flüssiger Form, Staub und Straßenkehricht und Einschwemmungen.

Die mittlere Zusammensetzung des häuslichen Abwassers für deutsche und europäische Verhältnisse ist nach IMHOFF (9):

	absolut gemessen in g/E, T		
	mineralisch	organisch	insgesamt
Absetzbare Schwebestoffe	20	40	60
nicht absetzbare Schwebestoffe	10	20	30
gelöste Stoffe	50	50	100
insgesamt	80	110	190

Rechnet man diese Schmutzmenge um auf eine durchschnittliche Abwassermenge von 150 l/E, T, so ergibt das:

	als Konzentration gemessen in g/m ³		
	mineralisch	organisch	insgesamt
Absetzbare Schwebestoffe	130	270	400
nicht absetzbare Schwebestoffe	70	130	200
gelöste Stoffe	330	330	660
insgesamt	530	730	1 260

1. 2. Reinigungsleistung der Kläranlagen

Der Grad der Abwasserreinigung ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Einige seien hier aufgezählt:

Menge und zeitliche Verteilung des Abwassers, Kapazitätsauslastung der Anlage, Verschmutzungsgrad und -art des Abwassers, Anzahl und Ausführung der Reinigungsstufen, Anwendung von Fällungsmitteln, Art der Schlamm-entwässerung, Temperatur und pH-Wert des Abwassers u. ä..

Für einige der hier interessierenden Elemente gibt es Literaturangaben über den Eliminationsgrad in mechanisch-biologischen Kläranlagen. Sie reichen von 10 % beim Nickel (9) bis 60 % beim Blei (12).

1. 3. Hauptbestandteile der Klärschlämme

Die Trockensubstanz der Klärschlämme kommunaler Anlagen besteht aus 25 - 80 % organischer Materie und anorganischen Anteilen. Der Gehalt an organischer Substanz im Faulschlamm ist abhängig von der Zusammensetzung des Abwassers, der Art der Reinigungsanlage und dem Ausfaulungsgrad. Entsprechend groß ist auch die Schwankungsbreite der häufig organisch gebundenen Elemente wie C, N, P und S, die bereits von vielen Autoren untersucht sind. Als grobe Richtwerte können dabei gelten:

C : 40 % ; N : 2,5 % ; P : 1 % ; S : .1 %

2) Daß die Klärschlämme aus verschiedenen Anlagen äußerst unterschiedlich in ihren Gehalten an Metallen sind haben BERROW and WEBBER 1971 für England und Wales (1), JANSSON 1972 für Schweden (10), de HAAN 1972 für die Niederlande (7), FURR et al. 1976 für die USA (8) und PREUSS und KOLLMANN (14) für Süddeutschland belegt.

Die Frage nach der zeitlichen Streubreite in Klärschlämmen jeweils einer Anlage blieb offen und wird in dieser Arbeit diskutiert.

3) Die Angabe von Mittelwerten der Schwermetallkonzentrationen ist nur dann sinnvoll, wenn der Mittelwert für den Schlamm jeweils einer Anlage angegeben werden kann. Stichproben als repräsentativ betrachtet werden können und bei der Bildung eines Mittels über ein größeres Gebiet die Schlämme nach ihrer Anfallsmenge gewichtet werden.

4) Allgemeine Beachtung finden bei der Untersuchung kommunaler Klärschlämme bislang lediglich die Metalle Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni und Mn. Die Untersuchung soll hier auf etwa 30 weitere Metalle ausgedehnt werden.

5) Frühere Untersuchungen von PREUSS und KOLLMANN (14) zeigten auf, daß in Klärschlammstichproben Edelmetalle in Konzentrationen anzutreffen waren, die ein Recycling erwägenswert machten. Eine gewinnbringende Anwendung von getrocknetem Schlamm oder Schlammasche könnte eine Senkung der Abwasserreinigungskosten bewirken.

6) Erste Hochrechnungen durch PREUSS und KOLLMANN (14) aus Stichproben ergaben, daß sich möglicherweise Metallmengen in der Größenordnung von Prozenten des industriellen Verbrauches in kommunalen Klärschlämmen befinden.

7) In der Arbeit von VARDAKIS, HAMPP und KOLLMANN (25) konnte im Sonderfall belegt werden, daß die Aufbringung von kommunalem Klärschlamm auf Rekultivierungsflächen starke Veränderungen im Metallgehalt von Böden, Wild- und Nutzpflanzen hervorrufen.

Analytischer Teil

Auswahl der Proben

Stichproben

Einzelproben von Faulschlamm wurden aus folgenden Kläranlagen entnommen:

ESW	Eschwege	05.05.1976
F	Frankfurt	14.10.1973
FS	Freising	07.01.1974
FÜ	Fürth	06.01.1974
GP	Garmisch-Partenkirchen	07.01.1974
Ha-MÜ	Hannoversch-Münden	05.04.1974
In	Ingolstadt	07.01.1974
KF	Kaufbeuren	06.01.1974
LA	Landshut	22.10.1973
WIZ	Witzenhausen	05.04.1976

Mehrere Stichproben unterschiedlichen Alters wurden, z. T. von Halden entnommen:

AM - 1	Amberg	Faulschlamm	07.01.1974
AM - 2		vom Trockenbeet	Februar '74
AM - 3		Faulschlamm	23.05.1974
He-Li - I	Hessisch-	Faulschlamm	März-Nov. 1975
He-Li - III	Lichtenau	Faulschlamm	01.04.1976
He-Li - IV		Frischschlamm	05.05.1976
M - 1	München	Halde Fa. Biohum	ca. 1966
M - 2		Halde Fa. Humax	ca. 1969
M - 3		Faulschlamm	14.10.1973

Probenreihen

Von Juni bis Dezember 1975 wurden allmonatlich Tagesmischproben entnommen:

N-6/I bis N-12/I	Nürnberg, thermisch getrockneter Faulschlamm
N-6/II bis N-12/II	Nürnberg, thermisch getrockneter Faulschlamm, ca. 14 Tage auf Halde
Ul-6/I bis Ul-12/I	Neu-Ulm, entwässerter Faulschlamm
Ul-6/II bis Ul-12/II	Neu-Ulm, Asche von der Schlammverbrennungs- anlage, Gesamtasche
SW-6/I bis SW-12/I	Schweinfurt, entwässerter Faulschlamm der mechanischen Klärstufe
SW-7/II bis SW-12/II	Schweinfurt, Frischschlamm aus der Tropfkörper- versuchsanlage
GEI-6/I bis GEI-12/I	Geiselbullach, (Einzugsgebiet: Fürstenfeldbruck), Faulschlamm
GO-6/I bis GO-12/I	Großostheim bei Aschaffenburg, entwässerter Faulschlamm
GO-6/II bis GO-12/II	Großostheim, thermisch getrockneter Faulschlamm
MOD-6/I bis MOD-12/I	Marktoberdorf im Allgäu, entwässerter Frisch- schlamm
MOD-6/II bis MOD-12/II	Marktoberdorf, Asche aus der Schlammverbrennungs- anlage, von entwässertem Frischschlamm
WEI-6/I bis WEI-12/I	Weidach (Einzugsgebiet: Wolfretshausen - Geretried), Faulschlamm

Sonderproben

Zur Untersuchung besonderer Effekte wie Aschefraktionierung und kurzzeitige Schlammveränderungen wurden in einigen Anlagen gesonderte Proben gezogen.

U1 - K	Neu-Ulm	Asche aus dem Rauchgaskühler im Anschluß an den Wirbelschichtofen (Grobasche), vom 05.11.1975
U1 - E	Neu-Ulm	Asche vom Elektrofilter (Feinasche), vom 16.10.1975
U1 - S	Neu-Ulm	Asche, die sich nach Passieren des Elektrofilters an der Meßsonde im Abgaskamin ablagerte (Feinstaub), vom 16.10.1975
GO - 10/I a bis GO - 10/I d		Großostheim, entwässelter Faulschlamm vom 02.10.1975 entnommen um 9 ³⁰ , 10 ³⁰ , 11 ⁰⁰ und 13 ⁰⁰ Uhr
GO - 10/II a bis GO - 10/II b		Großostheim, thermisch getrockneter Faulschlamm, vom 02.10.1975, entnommen um 11 ⁰⁰ und 13 ⁰⁰ Uhr
MOD - 10 a, c, f		Marktoberdorf, zentrifugierter Frischschlamm, vom 11.09.1975, entnommen um 10 ²⁵ , 13 ⁴⁵ und 17 ¹⁰ Uhr

Probenvorbehandlung

Probenahme

Na₂O-Schlämme wurden in druckfeste Glasbehälter (Schott DURAN) von einem Liter Inhalt abgefüllt. Für entwässerte und thermisch behandelte Schlämme wurden ebenso wie für Aschen Plastikbehälter (250 ml) verwendet. Bei der Probenahme und weiteren Behandlung wurde streng darauf geachtet, einen Kontakt mit Metallteilen zu vermeiden.

Probenaufbereitung

Zur Vermeidung von nachträglichen Umetzungen und zu langem Kontakt mit den Behälterwandungen wurden die Proben nach spätestens 48 Stunden in Porzellanschalen getrocknet. Dies erfolgte in einem Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz. Die Dauer des Trockenvorganges variierte je nach Wassergehalt und Art der Probe (Schlamm, Asche) zwischen 6 und 72 Stunden. Nach dem Trocknen wurden die Proben im Muffelofen in reduzierender Atmosphäre bei ca. 600°C verascht. Falls notwendig, wurde die Asche in Achatreischalen pulverisiert. Von einer Bearbeitung in der Scheibenschwingmühle wurde abgesehen, da sich bei früheren Untersuchungen herausgestellt hatte, daß die Proben durch Kobalt kontaminiert wurden.

Bei den Proben für die Untersuchung auf den Mineralbestand wurde vom Veraschen abgesehen, um eine Zerstörung von Tonmineralen und Karbonaten zu vermeiden. Diese Proben wurden daher nur getrocknet und in Achatreischalen verrieben.

Analysendurchführung

Zur Analyse mit Hilfe des Emissionsspektrographen worden repräsentative Teilproben im mg-Bereich verwendet.

Die Homogenisierung kleiner Mengen ist beim getrocknetem Schlamm äußerst schwierig, da organische Grobteile wie Papier und Holz ohne größeren apparativen Aufwand kaum pulverisiert werden können. Eine nasse Veraschung und anschließende Trocknung bringt stets eine Kontamination mit sich. Eine Kaltveraschung konnte aus finanziellen Gründen nicht durchgeführt werden. Daher wurde der vorsichtigen Veraschung im Muffelofen unter weitgehendem Luftabschluß der Vorzug gegeben. Auf die Analyse leichtflüchtiger Elemente wie Hg und As wurde verzichtet. Bei den Proben aus Hessisch-Lichtenau mußte Überraschend festgestellt werden, daß die hohen Antimongehalte auch durch Glühen bei ca. 800°C ohne Luftabschluß kaum beeinflusst wurden, während das Zirkonium sich zum größten Teil verflüchtigte. Diese Proben wurden daher getrocknet mechanisch zerkleinert (Achatreioschale) und nur mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz als Wachs-tabletten analysiert. Bei allen anderen Proben wurde der Glührückstand bestimmt, die Metallkonzentrationen in der Asche gemessen und auf Trockensubstanz zurückgerechnet. Möglicherweise stellen die angegebenen Konzentrationen in einzelnen Fällen nur Mindestgehalte dar.

Bestimmung der Hauptmineraleien

Untersuchungen am Röntgendiffraktometer

Um einen gewissen Einblick in den Mineralbestand der kommunalen Klärschlämme zu erhalten, wurden von 6 Proben Pulverpräparate hergestellt und mit Hilfe der Röntgendiffraktometermethode analysiert. Die Proben bestanden aus getrocknetem (105°C) Schlamm der Städte München, Landshut und Frankfurt.

Von 5 Proben (M - 1, M - 2, LA, F - 1 und F - 2) wurden Texturpräparate der Korngrößenfraktionen $<6\mu$ und $<2\mu$ angefertigt. Die Proben wurden hierzu in Wasser eingerührt, 30 Minuten mit Ultraschall behandelt, aufgerührt, nach entsprechenden Fallzeiten abpipettiert und zentrifugiert.

Bestimmung der Hauptelemente

Zur Analyse der Hauptelemente von 6 Proben (M - 1, M - 2, M - 3, LA, F - 1 und F - 2) wurden folgende Methoden angewandt:

SiO_2 :

Entsprechend der Kieselsäurebestimmung nach JAKOB (1952) Seite 13 ff wurden die in Sodaschmelze aufgeschlossenen Proben mit verd. HCl aufgenommen, unter Zugabe von HCl conc. mehrmals eingedampft, mit verdünnter heißer Salzsäure aufgenommen und abfiltriert (Graufilter). Das Filtrat wurde eingedampft, mit heißer verdünnter HCl aufgenommen und nochmals filtriert, um das SiO_2 abzufangen, das beim ersten Filtrieren das Filter passierte. Beide Filterrückstände wurden im Platintiegel geglüht, gewogen und mit HF und etwas H_2SO_4 conc. abgeraucht. Der Gewichtsverlust, gemessen nach nochmaligem Glühen des Tiegels, wurde als Gehalt an SiO_2 in der Probe gesetzt. Diese Methode ist jedoch nur bedingt für die Untersuchung von Klärschlämmen zu empfehlen, da sich herausstellte, daß die Platintiegel von Proben mit sehr hohen Schwermetallgehalten (z. B. FÜ mit 5 010 ppm Cr) stark angegriffen werden.

Al_2O_3 :

Die Bestimmung wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse und selbstgefertigten Testmischungen durchgeführt.

Probenform: Wachstabletten, Glührückstand der Klärschlämme (650°C)

Gerät: Müller-Philips

Röhre: Cr. 50 kV, 20 mA

Kristall: Pentaerythrit (002)

Zähler: Flow Counter, HV = 1,65 kV, Vakuum, Schutzgas

Kollimator: grob

Linie: Al $K\alpha$, $2\theta = 145,06^\circ$

MgO und CaO:

Nach der am Staatlichen Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie in Regensburg geltenden Arbeitsvorschrift wird ohne vorherige Abtrennung der übrigen Bestandteile das in Lösung befindliche CaO und MgO mit ÄDTE

titriert, wobei eine Störung durch andere Elemente durch Maskierung unterdrückt wird. Durch Wahl geeigneter Indikatoren wird CaO allein bzw. die Summe CaO + MgO + MnO erfaßt.

CaO-Bestimmung:

In ein 250 ml Becherglas gibt man 80 ml H₂O, 2 ml Triäthanolaminlösung (1 : 1) und 10 ml KOH-Lösung (225 g KOH/l). In dieses Gemisch werden 20 ml der Probelösung (hier: Filtrat von HNO₃-Aufschluß, 2 g Probe/l) pipettiert. Der pH-Wert muß vor und nach der Titration 13 betragen. Nach Zugabe von ca. 25 mg Calcein-Thymolphthalein (0,2 g Calcein, 0,12 g Thymolphthalein und 20 g KNO₃ fein zermörsert) wird unter Rühren mit ÄDTE 0,05 m von grün (fluoreszierend) nach violett rosa (nicht fluoreszierend) titriert.

MgO-Bestimmung:

In ein 250 ml Becherglas gibt man 80 ml H₂O, 2 ml Triäthanolaminlösung, 0,5 g Ascorbinsäure, KOH-Lösung und 0,2 g KCN. In dieses Gemisch werden 20 ml der Probelösung pipettiert. Der pH-Wert muß vor und nach der Titration 10 betragen. Nach Zugabe einer Spatelspitze Eriochromschwarz T wird bis zum Umschlag mit ÄDTE 0,05 m titriert. Aus der Differenz des Verbrauches an ÄDTE bei dieser Bestimmung und der CaO-Bestimmung erhält man die Summe von MgO + MnO. Nach Abzug des mit anderen Methoden (hier: Emissionsspektralanalyse) bestimmten Gehaltes an MnO ergibt sich der Gehalt an MgO.

Bei einer Verdünnung der Probelösung von 2 g Probe je Liter Aufschlußfiltrat entspricht der Verbrauch von 1 ml ÄDTE-Lösung - nach Abzug des Blindwertes - einem Gehalt von 7,010 % CaO in der Probe.

Die Verbrauchsdifferenz von 1 ml ÄDTE-Lösung zwischen der Bestimmung des Farbumschlages mit Eriochromschwarz T und der Bestimmung mit Thymolphthalein entspricht - nach Abzug der jeweiligen Blindwerte - einer Gehaltssumme von 5,038 % (MgO + MnO).

Na_2O und K_2O :

Zur Bestimmung von Na_2O und K_2O mit Hilfe der Flammen-Emissionsspektralanalyse wurden die Filtrate der Salpetersäureaufschlüsse nach Bedarf verdünnt auf 1 - 10 ppm Na bzw. K und am Zeiss-Spektralphotometer M4 Q III gegen Eichlösungen gemessen. Für die Bestimmung von Na wurden durch Zusatz von 10 % Cäsiumchloridlösung (50 g $\text{CsCl}/1$) Probe- und Eichlösungen gleichermaßen gepuffert.

Bestimmung der Schwermetallgehalte

Die Analyse auf Schwermetalle erfolgte durch 2 voneinander unabhängige Analysenverfahren, der optischen halbquantitativen Emissionsspektralanalyse im Lichtbogen und der halbquantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse am wellenlängendispersiven Sequenzröntgenspektrographen. Das Element Gold wurde von Fräulein Fiedler am Institut für Radiochemie der Technischen Universität München mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanlage bestimmt..

Die große Streubreite der Konzentrationen der meisten Metalle ließ es sinnvoll erscheinen, die beiden Analysenmethoden, Emissionsspektralanalyse und Röntgenfluoreszenzanalyse, folgendermaßen zu kombinieren:

Zuerst wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz der Fe-Gehalt der Probe bestimmt. Durch Zumischung wurde der Fe_2O_3 -Gehalt der Probe auf 50 Gewichtsprozent eingestellt. Bei der Metallbestimmung mit Hilfe der optischen halbquantitativen Emissionsspektralanalyse am hochauflösenden 4 m-Gitterspektrographen in Ebert-Aufstellung wurde der Eisengehalt als innerer Standard verwendet. Zur Verbesserung der Analysengenauigkeit bei höheren Konzentrationen wurden einzelne Elemente nochmals mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen.

Bestimmung des Eisengehaltes mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz

4 g Glührückstand jeder Probe werden mit 1 g "Höchstwachs C" in der Achstreibschale verrieben und daraus eine Tablette gepreßt. Der Eisengehalt wird aus dem Verhältnis der Höhe des Nettopeaks von Fe $K\alpha$ zum Untergrund bestimmt. Folgende Einstellungen wurden am Müller-Siemens-Gerät mit der Wolfram-Röhre und dem Szintillationszähler vorgenommen:

Anregung:	50 kV, 20 mA, W-Röhre
Goniometer:	LiF-Kristall, feiner Kollimator $\text{Fe } K\alpha = 57,45^\circ$, $U = 55,5^\circ$
Szintillationszähler und Meßschrank:	HV = 1,05 kV, THR, Attenuation = 3, Lower Level = 150, Window = 100

Die Eichung erfolgte durch selbstgefertigte Testmischungen.

Bestimmung der Schwermetallgehalte mit Hilfe der halbquantitativen optischen Emissionspektralanalyse

Die hier angewandte Methode beruht auf dem visuellen Schwärzungsvergleich der auf den Fotoplatten erzeugten Spektrallinien der einzelnen Metalle mit benachbarten Eisenlinien. Durch Zumischung einer entsprechenden Menge von Fe_2O_3 (Johnson und Matthey, London, spektralrein) wird der Fe_2O_3 -Gehalt sowohl in der Probe als auch in den Testmischungen auf 50 % eingestellt. Bei einem Gehalt von rund 5 % Fe in den Proben wirkt sich ein Analysenfehler bei der Eisenbestimmung nur zu einem Zehntel auf die Bestimmung der anderen Elemente aus, wenn die Einwaage und die Zumischung mit höherer Genauigkeit durchgeführt wird. Nach der Einstellung des inneren Standards werden Proben und Testmischungen mit spektralreinem Kohlepulver im Verhältnis 1 : 2 vermischt. Dadurch wird verhindert, daß bei einem Abbrennen der mit Probenmaterial gefüllten Kohleelektroden im Lichtbogen ein Schmelzkügelchen auf dem Grund der Kohlebohrung entsteht. Die Verdampfung der zu untersuchenden Substanz erfolgt aus der Anode bei einer Stromstärke von 8 Ampère. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein gutes Gleichgewicht zwischen dem Abbrennen der Kohle und dem Materialnachschub ein.

Genauigkeit der halbquantitativen Emissionspektralanalyse

Eine wesentliche Verbesserung der visuellen Vergleichbarkeit der Schwärzung von Elementlinie und Eisenlinie kann durch folgendes Verfahren erreicht werden: Vor dem Spektrographenspalt wird ein rotierender Sektor angebracht, der die gesamte Linienlänge in 7 Stufen aufteilt, deren Belichtungszeiten und damit die Beleuchtungsintensitäten sich wie 64 : 32 : 16 : 8 : 4 : 2 : 1 verhalten. Es ist so möglich, die Schwärzung einer Elementlinie in der n -ten Stufe der einen Vergleichelinie in der m -ten Stufe gegenüberzustellen. Durch mehrmalige Auswertung und Mittelung dieser Werte kann eine Abschätzgenauigkeit von mindestens ± 20 Prozent erreicht werden. Mit den erhaltenen Intensitätsunterschieden geht man in die durch Eichproben und geochemische Standards gewonnene Eichkurve ein.

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen sind von Stärke und Lage der Spektrallinien abhängig und daher bei den einzelnen Elementen sehr unterschiedlich. Ein Meßwert für Indium konnte nicht angegeben werden, da die in Frage kommende

In-Linie bei 3256,09 Å durch die hohen Mangangehalte zu stark überdeckt wird. Grundsätzlich liegen die Nachweisgrenzen für Schlämme um den Faktor 2 höher, da durch die Analyse der veraschten Substanz eine Anreicherung gegenüber dem Gehalt in der Trockensubstanz in dieser Größenordnung stattfindet.

Nachgewiesene Schwermetalle in den Schlämmen

In allen Schlammproben waren folgende Elemente nachweisbar und quantitativ erfaßbar:

Ag, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr.

Die Elemente Nd und Sm waren in allen Proben nachweisbar. Die Schwäche der Linien erlaubt jedoch nur folgende Aussage:

In allen Schlämmen befand sich Neodym und Samarium in Konzentrationen unter 30 bzw. 10 ppm. Eine Anreicherung gegenüber ihrer Häufigkeit in der Erdkruste ist nicht aufgetreten. Die Konzentrationen von Bi, Cd, Mo, Sc und Y lagen in einigen Schlämmen unterhalb folgender Nachweisgrenzen:

Bi	9 ppm	Cd	12 ppm	Co	6 ppm
La	7 ppm	Mo	5 ppm	Sc	0,4 ppm
Y	1 ppm				

In den meisten Proben lagen die Gehalte an Ga unter 6 ppm, Ge unter 3 ppm und Sb unter 10 ppm. Die Niob-Konzentration in den Proben war durchwegs geringer als 20 ppm, ausgenommen in allen Proben von Nürnberg. Dort betrug der Nb-Gehalt stets ein Vielfaches der Nachweisgrenze. Wolfram ist lediglich in den Proben Weidach und einmal in Schweinfurt mit mehr als 16 ppm aufgetreten. In keinem Falle erreichten die Konzentrationen von Tantal und Thallium den hohen Grenzwert von 150 ppm für Ta und 50 ppm für Ti.

Die Bestimmung höherer Metallkonzentrationen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur Verbesserung der Genauigkeit der durch die Emissionsektoralanalyse erhaltenen Werte wurden die für die Eisenbestimmung hergestellten Wachstablesen am wellenlängendispersiven Sequenzröntgenfluoreszenzspektrographen untersucht. Als Anregung diente eine Wolframröhre (50 kV, 20 mA), als Analysator ein LiF-Kristall. Jede Probe wurde über den Bereich von $2\theta = 9^\circ$ bis $2\theta = 50^\circ$ abgefahren und aufgezeichnet. Folgende Peaks wurden ausgewertet:

K_{α} von: Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Zr, Y, Sr, Zn, Cu und Ni.

Die Auswertung wurde zeichnerisch durchgeführt, wobei das Verhältnis der Nettointensität des Elementpeaks gegen den Nettopeak von $W L_{\alpha}$ bestimmt wurde. Die Genauigkeit dieser einfachen Methode kann bei Konzentrationen von über 200 ppm auf besser als 10 % geschätzt werden, da die Testmischungen in ihren Hauptbestandteilen weitgehend den Probenzusammensetzungen entsprechen.

Testmischungen

Auf Grund der Ergebnisse vorläufiger Emissionsspektralanalysen, bei denen als Eichproben geochemische Standards verwendet wurden, konnte die Streubreite der in Schlämmen vorkommenden Metallgehalte abgeschätzt werden. Daraufhin wurden Testmischungen zusammengestellt, deren Zusammensetzung weitgehend den Proben entspricht.

Die Zusammensetzung der Testmischungen nach Elementen, Verbindungen und Konzentrationen findet sich im Anhang.

Meßergebnisse

Tabelle 1

Trockensubstanz und Glührückstand

Trockensubstanz in % des Ausgangsmaterials, Glührückstand in % der Trockensubstanz. Mittelwerte aus 2 Bestimmungen.

1. 1. Nürnberg. Thermisch konditionierter Trockenschlamm, frisch

Probe Nr.	N-6/I	N-7/I	N-8/I	N-9/I	N-10/I	N-11/I	N-12/I
Trockensubstanz	61,0 %	64,8 %	55,9 %	57,2 %	61,6 %	60,0 %	57,1 %
Glührückstand	63,3 %	65,8 %	60,9 %	59,3 %	58,2 %	56,5 %	56,8 %

1. 2. Nürnberg. Thermisch konditionierter Trockenschlamm, ca. 14 Tage alt

Probe Nr.	N-6/II	N-7/II	N-8/II	N-9/II	N-10/II	N-11/II	N-12/II
Trockensubstanz	58,3 %	72,6 %	57,4 %	57,0 %	56,5 %	53,9 %	57,8 %
Glührückstand	62,5 %	63,4 %	58,4 %	59,7 %	58,0 %	57,2 %	56,9 %

1. 3. Neu-Ulm. Mechanisch entwässerter Faulschlamm

Probe Nr.	U1-6/I	U1-7/I	U1-8/I	U1-9/I	U1-10/I	U1-11/I	U1-12/I
Trockensubstanz	17,1 %	22,9 %	21,0 %	22,0 %	23,6 %	19,7 %	22,2 %
Glührückstand	53,3 %	47,9 %	48,0 %	47,7 %	47,6 %	48,4 %	48,1 %

1. 4. Neu-Ulm. Schlammasche aus der Transportschnecke nach dem Zusammenlauf von Kühlerasche und Filterasche.

Probe Nr.	U1-6/II	U1-7/II	U1-8/II	U1-9/II	U1-10/II	U1-11/II	U1-12/II
Trockensubstanz	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Glührückstand	98,8 %	93,6 %	95,7 %	99,0 %	99,2 %	99,1 %	97,4 %

1. 5. Schweinfurt. Mechanisch entwässerter Faulschlamm aus der mechanischen Reinigungsstufe

Probe Nr.	SW-6/I	SW-7/I	SW-8/I	SW-9/I	SW-10/I	SW-11/I	SW-12/I
Trockensubstanz	21,3 %	25,1 %	19,5 %	21,1 %	21,8 %	21,0 %	20,2 %
Glührückstand	57,2 %	57,4 %	57,5 %	57,9 %	54,8 %	54,7 %	50,8 %

Fortsetzung Tabelle 1

Trockensubstanz und Glührückstand

1. 6. Schweinfurt. Faulschlamm aus der Versuchs-Tropfkörperanlage
(biologische Nachreinigung)

Probe Nr.	SW-7/II	SW-8/II	SW-9/II	SW-10/II	SW-11/ II	SW-12/II
Trockensubstanz	3,92%	3,48%	4,02%	8,22%	5,23%	4,82%
Glührückstand	45,9 %	43,3 %	44,5 %	69,6 %	31,4 %	34,9 %

1. 7. Geiselbullach. Faulschlamm aus dem Dosiersilo für die Bestrahlungs-
anlage.

Probe Nr.	GEI-6	GEI-7	GEI-8	GEI-9	GEI-10	GEI-11	GEI-12
Trockensubstanz	2,53%	3,27%	3,57%	3,10%	2,69%	2,40%	2,77%
Glührückstand	44,4 %	48,2 %	46,2 %	42,9 %	45,4 %	40,0 %	42,7 %

1. 8. Großostheim. Mechanisch entwässerter Faulschlamm

Probe Nr.	GO-6/I	GO-7/I	GO-8/I	GO-9/I	GO-10/I	GO-11/I	GO-12/I
Trockensubstanz	26,7 %	31,0 %	34,8 %	27,9 %	30,0 %	30,8 %	31,2 %
Glührückstand	71,0 %	77,9 %	75,9 %	68,7 %	74,5 %	71,5 %	74,2 %

1. 9. Großostheim. Thermisch getrockneter Faulschlamm

Probe Nr.	GO-6/II	GO-7/II	GO-8/II	GO-9/II	GO-10/ II	GO-11/ II	GO-12/II
Trockensubstanz	81,4 %	88,2 %	93,1 %	96,7 %	76,5 %	77,0 %	75,6 %
Glührückstand	77,0 %	78,5 %	76,7 %	69,0 %	74,2 %	72,1 %	72,3 %

1.10. Marktoberdorf. Dekanterschlamm, nach der Entwässerungszentrifuge
entnommen

Probe Nr.	MOD-6/I	MOD-7/I	MOD-8/ I	MOD-9/I	MOD-10/I	MOD-11/ I	MOD-12/I
Trockensubstanz	34,1 %	31,1 %	33,2 %	32,8 %	25,0 %	28,5 %	14,5 %
Glührückstand	66,5 %	60,8 %	59,4 %	55,1 %	53,2 %	55,8 %	39,7 %

1.11. Marktoberdorf. Asche aus dem Schlammofen (Rundofen)

Probe Nr.	MOD-6/II	MOD-7/II	MOD-8/ II	MOD-9/ II	MOD-10/ II	MOD-11/ II	MOD-12/ II
Trockensubstanz	100 %	100 %	99,8 %	100 %	98,0 %	99,0 %	99,6 %
Glührückstand	87,7 %	85,0 %	88,2 %	78,7 %	83,2 %	66,4 %	96,8 %

Fortsetzung Tabelle 1

Trockensubstanz und Glührückstand

1. 12. Weidach. Mechanisch-biologischer Faulschlamm

Probe Nr.	WEI-6	WEI-7	WEI-8	WEI-9	WEI-10	WEI-11	WEI-12
Trockensubstanz	3,1 %	10,1 %	7,5 %	8,3 %	7,3 %	5,8 %	6,7 %
Glührückstand	40,5 %	48,8 %	48,1 %	44,7 %	42,1 %	42,5 %	39,0 %

1. 13. Stichproben

Probenbez.	Ha-MÜ	IN	KF	LA	WIZ
Trockensubstanz	n. b.	2,5 %	19,7 %	n. b.	n. b.
Glührückstand	n. b.	55,0 %	45,0 %	61,2 %	n. b.

Probenbez.	ESW	F	FS	FÜ	GP
Trockensubstanz	n. b.	n. b.	3,6 %	3,8 %	11,0 %
Glührückstand	n. b.	56,9 %	52,4 %	48,9 %	42,4 %

Probenbez.	AM-1	AM-2	AM-3	He-Li I	He-Li III
Trockensubstanz	8,3 %	24,4 %	8,0 %	n. b.	n. b.
Glührückstand	50,9 %	55,0 %	50,0 %	48,5 %	n. b.

Probenbez.	He-Li IV	M-1	M-2	M-3
Trockensubstanz	n. b.	51,6 %	82,7 %	15,3 %
Glührückstand	n. b.	67,3 %	64,9 %	60,3 %

Meßergebnisse

Mineralbestand

Zur Identifizierung der Minerale wurden folgende d-Werte herangezogen:

Quarz: $d = 4,26$ und $3,343 \text{ \AA}$
Calcit: $d = 3,86$, $3,035$ und $2,495 \text{ \AA}$
Dolomit: $d = 3,69$, $2,886$ und $2,192 \text{ \AA}$
Feldspäte: $d = 4,03 - 4,04 \text{ \AA}$ und $3,18 - 3,22 \text{ \AA}$
Kaolinit: $d = 7,15 \text{ \AA}$ und $d = 3,56 \text{ \AA}$
Illit: $d = 10,0 \text{ \AA}$

Der hohe Anteil an organischer Substanz führt zur Ausbildung eines sehr hohen, unruhigen Untergrundes, der die Identifizierung schwacher Reflexe verhindert.

Quarz, Calcit und Feldspäte waren in allen Pulverpräparaten sehr gut nachweisbar. Dolomit ist in den Proben von München und Landshut in der mengenmäßig gleichen Größenordnung wie Calcit vertreten. Die Proben aus Frankfurt enthielten nur Spuren von Dolomit. An Tonmineralen ist Kaolinit in allen Proben gut nachweisbar, Illit schwächer, Montmorillonit und Chlorit sind nicht erkennbar.

Quarz tritt in allen Proben beider Fraktionen nur noch in sehr geringem Maße auf, während Calcit in allen Proben und Dolomit in den Proben aus Landshut und München auch in diesen Fraktionen stark vertreten ist. Feldspäte sind lediglich in der Fraktion < 6 μ noch deutlich nachweisbar. Bei Kaolinit treten die Netzebenenabstände $d = 7,15 \text{ \AA}$ (001) und $d = 3,56 \text{ \AA}$ (002) deutlich in Erscheinung. Der Peak von Illit ($d = 10,0 \text{ \AA}$) ist bei allen Proben nur schwach ausgebildet.

Meßergebnisse

Hauptelemente

Tabelle 2

Chemische Hauptbestandteile der Gesamtproben aus München, Landshut
und Frankfurt

Probe	M - 1	M - 2	M - 3	LA	F - 1	F - 2
Glühverlust bei 650°C	32,7 %	35,1 %	39,7 %	38,8 %	43,7 %	31,4 %
SiO ₂ (HF)	29,3 %	28,2 %	19,6 %	26,9 %	27,6 %	36,7 %
Al ₂ O ₃ (RFA)	11,4 %	8,1 %	4,4 %	6,7 %	9,0 %	8,5 %
CaO (TIT)	12,0 %	11,2 %	17,7 %	12,4 %	8,1 %	9,5 %
FeO (TIT)	3,4 %	4,5 %	3,5 %	2,9 %	1,7 %	1,9 %
Na ₂ O (ESA)	0,9 %	2,8 %	0,8 %	0,9 %	0,6 %	1,0 %
K ₂ O (ESA)	1,0 %	1,0 %	0,8 %	0,8 %	1,0 %	1,0 %
Schwermetall- oxide	5,1 %	4,8 %	5,1 %	3,5 %	4,1 %	4,8 %
Summe der Metalloxe und Glühverlust	95,8 %	95,7 %	91,6 %	92,9 %	95,8 %	94,8 %

Tabelle 3

Großostheim

Gehalte in der Trockensubstanz der Sonderproben vom 02.10.1975 (ppm)

	GO-10/ Ia	GO-10/ Ib	GO-10/ Ic	GO-10/ Id	GO-10/ IIa	GO-10/ IIb
Entnahme- Zeit	9 ³⁰	10 ³⁰	11 ⁰⁰	13 ⁰⁰	11 ⁰⁰	13 ³⁰
TS 1)	31,0 %	27,9 %	30,4 %	28,2 %	77,6 %	75,4 %
GR 2)	74,8 %	74,1 %	74,3 %	74,5 %	74,3 %	74,1 %
Ag	3,7	3	3,7	5,2	3,7	4,5
Ba	635	670	630	693	690	625
Bi	n. b. 3)	n. b.	n. b.	9	n. b.	12
Cd	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Co	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Cr	127	89	104	127	126	102
Cu	450	480	445	447	460	440
Fe	28 100	27 400	27 400	27 600	27 800	27 200
Ga	n. b.	n. b.	9	n. b.	n. b.	n. b.
Ge	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
La	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Mn	450	520	450	522	520	520
Mo	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Nb	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Ni	22	26	33	34	33	33
Pb	173	200	200	261	220	205
Sb	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Se	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Sn	30	30	45	45	37	48
Sr	270	236	237	268	266	264
Ti	1 940	2 200	2 200	1 935	2 600	2 000
V	31	31	31	31	37	30
W	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Y	11	19	19	19	20	16
Zn	1 150	1 110	1 130	1 100	1 200	1 130
Zr	180	200	200	149	178	175

1) TS = Trockensubstanz in % des Frischgewichtes

2) GR = Glührückstand in % der Trockensubstanz

3) n. b. = Gehalt unter der jeweiligen Nachweisgrenze

Tabelle 4

Nürnberg

Gehalte in der Trockensubstanz der thermisch entwässerten Schlämme
(in ppm)

	N-6/I	N-6/II	N-7/I	N-7/II	N-8/I	N-8/II	N-9/I
Ag	190	188	195	190	220	215	235
Ba	2530	2630	2760	2540	2800	2750	2730
Bi	95	63	86	51	55	41	42
Cd	108	100	112	101	116	123	136
Co	21	17	16	16	27	20	27
Cr	885	905	985	920	1280	1170	1420
Cu	1580	1560	1710	1590	1580	1520	1540
Fe	3,10%	3,22%	3,29%	3,17%	3,17%	2,98%	3,02%
Ga	13	16	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	11
Ge	n.b.	5	n.b.	3	n.b.	n.b.	n.b.
La	22	n.b.	10	13	n.b.	n.b.	15
Mn	1900	2130	1510	1520	1460	1050	1070
Mo	82	88	79	63	73	70	98
Nb	63	56	23	22	73	53	47
Ni	665	640	660	620	680	640	755
Pb	665	685	725	665	550	615	680
Sb	n.b.	n.b.	14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1	1	1
Sn	365	345	395	380	380	405	415
Sr	278	280	316	228	414	315	285
Ti	2850	2690	1780	2540	2130	2050	2670
V	235	188	164	184	305	220	295
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Y	8	6	3	3	6	6	6
Zn	6330	6880	6580	6400	6460	6070	7120
Zr	95	91	92	101	122	82	118

Fortsetzung Tabelle 4

Nürnberg

Gehalte in der Trockensubstanz der thermisch entwässerten Schlämme
(in ppm)

	N-9/II	N-10/I	N-10/II	N-11/I	N-11/II	N-12/I	N-12/II
Ag	250	250	280	310	280	255	267
Ba	2840	2970	3190	2850	3350	3350	3360
Bi	42	32	32	20	20	40	46
Cd	131	81	n.b.	n.b.	84	102	108
Co	27	17	17	17	17	17	17
Cr	1610	1300	1330	1700	1490	1700	1700
Cu	1490	1800	1820	2150	2060	2100	1990
Fe	3,04%	3,13%	3,06%	2,75%	2,76%	2,67%	2,68%
Ga	11	7	10	6	7	17	17
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	15	n.b.	16	11	16	n.b.	n.b.
Mn	1070	1070	1160	790	800	1360	1370
Mo	90	70	37	28	32	57	57
Nb	42	44	38	65	66	57	63
Ni	715	850	865	1280	1260	1020	970
Pb	685	1400	1480	1380	1370	1420	1420
Sb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	1	1	1	1	1	n.b.	n.b.
Sn	460	416	440	475	440	455	455
Sr	287	233	255	249	240	250	n.b.
Ti	2980	2910	2610	2830	2860	2560	2560
V	335	250	215	186	190	170	148
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Y	2	9	11	8	11	8	8
Zn	7040	7800	7660	8140	7840	8520	8080
Zr	120	93	104	90	103	91	114

Tabelle 5

Neu - Ulm

Gehalte in der Trockensubstanz der mechanisch entwässerten Schlämme
(in ppm)

	Ul-6/I	Ul-7/I	Ul-8/I	Ul-9/I	Ul-10/I	Ul-11/I	Ul-12/I
Ag	53	43	48	45	48	53	58
Ba	1490	1080	1370	1360	2100	2060	1540
Bi	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	10	11	n.b.
Cd	117	91	120	105	105	97	106
Co	13	6	n.b.	n.b.	14	12	12
Cr	426	383	480	430	809	822	720
Cu	1600	1250	1440	1340	1350	1450	1350
Fe	2,56%	2,30%	2,30%	2,06%	2,13%	2,15%	2,22%
Ga	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12	n.b.
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	16	13	43	29	24	24	n.b.
Mn	693	407	312	358	428	435	430
Mo	13	10	24	17	18	15	14
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	149	125	154	138	314	305	170
Pb	506	527	312	430	380	1065	720
Sb	n.b.	24	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	4	2	2	2	2	2	2
Sn	123	81	82	81	86	106	96
Sr	190	190	260	224	260	190	200
Ti	1865	1820	2160	1930	2380	1940	1920
V	43	26	53	41	33	31	34
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Y	112	96	96	95	298	340	145
Zn	2880	2490	2450	2480	1950	3025	2650
Zr	96	65	48	57	76	77	72

Tabelle 6

Schweinfurt

Gehalte in der Trockensubstanz der mechanisch entwässerten Schlämme
(in ppm)

	SW-6/I	SW-7/I	SW-8/I	SW-9/I	SW-10/I	SW-11/I	SW-12/I
Ag	108	138	121	162	208	137	117
Ba	2120	2010	2130	2520	2470	2630	2540
Bi	63	16	23	29	16	19	17
Cd	51	52	20	52	27	27	n.b.
Co	15	n.b.	n.b.	n.b.	16	16	13
Cr	372	287	490	550	440	520	460
Cu	1550	1490	1440	1220	1330	1530	1530
Fe	3,46%	3,50%	3,59%	3,56%	3,49%	3,41%	3,30%
Ga	17	n.b.	31	n.b.	22	16	n.b.
Ge	7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	16	9	n.b.	14	38	27	n.b.
Mn	630	460	690	460	660	490	610
Mo	17	20	17	26	10	9	13
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	137	155	173	196	208	235	178
Pb	515	460	520	550	685	630	610
Sb	n.b.	12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	4	4	4	3	5	5	4
Sn	92	69	58	116	74	77	76
Sr	343	252	425	394	263	325	305
Ti	2290	2580	2590	2900	2470	2460	2410
V	54	32	72	55	38	36	41
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	16	n.b.
Y	10	3	6	6	8	14	15
Zn	2920	2760	2880	2900	3010	3280	3150
Zr	126	98	173	116	148	148	137

Tabella 7

Großostheim

Gehalte in der Trockensubstanz der mechanisch entwässerten Schlämme
(in ppm)

	GO-6/I	GO-7/I	GO-8/I	GO-9/I	GO-10/I	GO-11/I	GO-12/I
Ag	9	11	5	7	4	5	4
Ba	710	585	570	550	670	645	670
Bi	32	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	9	15
Cd	36	23	15	n.b.	n.b.	n.b.	26
Co	13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	18	n.b.
Cr	100	110	100	100	108	122	105
Cu	640	660	530	410	450	410	408
Fe	2,73%	3,27%	3,15%	2,97%	2,76%	2,60%	2,75%
Ga	21	n.b.	n.b.	n.b.	9	21	26
Ge	7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	n.b.	16	n.b.	17	n.b.	n.b.	n.b.
Mn	640	660	530	410	450	410	408
Mo	8	5	5	n.b.	n.b.	6	n.b.
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	28	31	23	38	30	19	45
Pb	320	235	305	240	200	250	225
Sb	n.b.	39	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	5	4	4	3	4	4	4
Sn	64	55	46	48	37	43	45
Sr	310	280	330	220	255	260	260
Ti	2100	2880	2660	3090	2090	1430	1930
V	37	51	42	65	31	36	52
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Y	11	8	8	12	19	11	15
Zn	1850	1710	1520	1270	1120	1170	1485
Zr	156	234	228	206	186	143	140

Tabella 8

Marktoberdorf

Gehalte in der Trockensubstanz der mechanisch entwässerten Schlämme
(in ppm)

	MOD-6/I	MOD-7/I	MOD-8/I	MOD-9/I	MOD-10/I	MOD-11/I	MOD-12/I
Ag	30	36	39	36	53	45	60
Ba	1400	1000	1160	1130	1065	1300	2065
Bi	27	n. b.	n. b.	n. b.	18	n. b.	12
Cd	27	36	n. b.	77	27	36	16
Co	13	9	n. b.	19	16	13	10
Cr	800	850	1605	1100	750	1100	1470
Cu	800	730	830	440	600	700	755
Fe	2,46%	2,34%	2,49%	2,44%	2,06%	2,43%	1,86%
Ga	n. b.	n. b.	n. b.	10	n. b.	n. b.	10
Ge	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
La	10	7	n. b.	n. b.	13	n. b.	n. b.
Mn	500	425	385	385	420	420	435
Mo	73	52	71	52	43	58	52
Nb	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Ni	480	440	405	275	550	480	715
Pb	900	760	800	990	745	880	1110
Sb	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Sc	4	2	1	2	3	2	n. b.
Sn	200	220	210	215	128	210	258
Sr	270	195	240	200	190	220	200
Ti	2000	2430	2380	2480	2075	2200	1790
V	37	27	56	47	35	40	30
W	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Y	5	9	6	8	10	7	6
Zn	3060	3160	3090	2950	2230	3000	3250
Zr	67	61	30	77	59	55	30

Tabelle 9

Weidach

Gehalte in der Trockensubstanz der nicht entwässerten Faulschlämme
(in ppm)

	WEI-6/I	WEI-7/I	WEI-8/I	WEI-9/I	WEI-10/I	WEI-11/I	WEI-12/I
Ag	194	185	188	179	211	208	176
Ba	1215	1270	1105	1050	1280	1275	1170
Bi	32	34	34	n.b.	11	19	31
Cd	182	176	207	179	165	200	265
Co	12	15	12	n.b.	13	13	10
Cr	1865	1465	1685	1610	1430	1270	2340
Cu	1620	1560	1490	1250	1540	1640	1560
Fe	1,34%	1,44%	1,42%	1,30%	1,19%	1,15%	1,13%
Ga	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	n.b.	6	17	11	n.b.	n.b.	n.b.
Mn	178	195	289	179	250	212	156
Mo	28	15	15	19	17	11	20
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	308	361	327	331	465	510	507
Pb	425	488	457	402	1580	1640	1560
Sb	n.b.	68	14	11	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	0,5	0,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sn	267	293	308	335	680	663	666
Sr	275	210	230	195	180	190	170
Ti	1700	1320	1685	1790	1680	1105	1560
V	16	10	15	19	23	14	16
W	154	98	135	103	118	89	47
Y	3	2	n.b.	1	n.b.	n.b.	2
Zn	1,07%	1,15%	1,05%	1,04%	1,14%	1,30%	1,60%
Zr	304	244	241	291	190	212	195

Tabelle 10

Geiselbüllach

Gehalte in der Trockensubstanz der nicht entwässerten Faulschlämme
(in ppm)

	GEI-6/I	GEI-7/I	GEI-8/I	GEI-9/I	GEI-10/I	GEI-11/I	GEI-12/I
Ag	36	39	37	34	45	52	51
Ba	1400	1450	1290	1330	1340	1720	1620
Bi	44	39	60	69	41	32	49
Cd	36	39	42	37	30	26	21
Co	9	6	n.b.	n.b.	9	n.b.	9
Cr	98	121	139	129	135	200	235
Cu	444	482	508	386	415	505	490
Fe	1,02%	1,20%	1,13%	1,02%	1,19%	1,11%	1,24%
Ga	n.b.	9	n.b.	n.b.	13	n.b.	n.b.
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	n.b.	7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	9
Mn	222	159	231	257	320	280	385
Mo	5	6	6	9	8	7	11
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	22	29	28	21	32	44	43
Pb	290	335	277	257	430	480	510
Sb	n.b.	10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	1	0,5	n.b.	n.b.	2	2	2
Sn	133	159	152	180	123	168	150
Sr	270	175	185	170	180	145	160
Ti	1645	2025	1620	1720	1820	1800	1800
V	18	19	15	18	19	22	21
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Y	2	4	n.b.	n.b.	6	6	5
Zn	5330	5880	5540	5280	5220	6440	5500
Zr	44	41	23	43	45	64	50

Tabelle 11

Ulm / Neu-Ulm

Gehalte in den Glührückständen der Schlammaschen (ppm)

	Ul-6/II	Ul-7/II	Ul-8/II	Ul-9/II	Ul-10/II	Ul-11/II	Ul-12/II
Ag	100	100	130	60	90	100	140
Ba	3000	2800	2800	2250	2900	5600	6000
Bi	75	n.b.	n.b.	n.b.	22	n.b.	25
Cd	250	190	330	170	190	120	260
Co	n.b.	14	n.b.	35	30	25	25
Cr	750	1000	1300	800	800	2300	1800
Cu	2600	2700	3200	1700	2000	2000	3400
Fe	4,80%	5,00%	4,80%	4,43%	4,53%	6,11%	4,31%
Ga	n.b.	24	18	24	n.b.	27	30
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4	n.b.
La	30	33	25	50	n.b.	70	n.b.
Mn	1900	900	700	700	900	900	800
Mo	75	40	50	40	330	1000	110
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	320	280	320	260	300	700	650
Pb	1400	850	900	1100	1800	1050	1500
Sb	n.b.	50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	7	3	3	5	n.b.	5	n.b.
Sn	90	170	130	130	120	150	260
Sr	360	400	480	440	360	440	420
Ti	3200	5000	4500	3000	3500	4500	5000
V	110	60	95	95	70	80	55
W	n.b.	5	n.b.	n.b.	n.b.	40	40
Y	180	230	200	150	245	375	500
Zn	5100	5200	5300	3950	4900	6000	6600
Zr	160	140	100	100	240	270	200

Tabelle 12

Ulm / Neu-Ulm

Gehalte in Sonderproben (ppm)

	Ul-K	Ul-E	Ul-S
Ag	38	140	50
Ba	2 500	2 000	3 600
Bi	10	60	n. b.
Cd	50	1 600	n. b.
Co	24	25	25
Cr	1 050	750	1 200
Cu	1 000	1 800	1 200
Fe	3,42 %	4,46 %	4,46 %
Ga	27	10	30
Ge	n. b.	n. b.	n. b.
La	40	28	50
Mn	900	1 000	9 000
Mo	430	700	70
Nb	n. b.	n. b.	n. b.
Ni	350	100	600
Pb	320	13 900	350
Sb	n. b.	n. b.	n. b.
Sc	4	3	4
Sn	130	60	130
Sr	540	600	360
Ti	3 000	2 300	4 500
V	50	32	55
W	15	20	15
Y	375	140	775
Zn	2 600	7 200	30 700
Zr	180	240	200

Ul-K: Probe aus dem Flugaschekühler im Anschluß an den Wirbelschicht-
ofen vom 05.11.1975

Ul-E: Probe aus Ablagerungen am Gehäuse des Elektrofilters, entnommen
am 16.10.1975

Ul-S: Probe aus Ablagerungen an der Meßsonde des Laborwagens des LfU,
während der HCl-Emissions-Bestimmung im Abgas vom 16.10.1975.

Tabelle 13

Schweinfurt

Gehalte im Glührückstand der biologischen Faulschlämme aus der
Versuchs-Tropfkörperanlage (in ppm)

	SW-7/II	SW-8/II	SW-9/II	SW-10/II	SW-11/II	SW-12/II
Ag	550	660	670	130	420	292
Ba	5000	5700	5200	5050	5350	4650
Bi	90	60	n.b.	25	25	40
Cd	90	50	90	50	65	50
Co	30	n.b.	n.b.	40	30	25
Cr	850	1500	1300	800	1200	1400
Cu	4600	5100	4100	2000	4650	4100
Fe	7,40%	7,35%	7,20%	7,32%	7,86%	7,75%
Ga	n.b.	54	n.b.	18	18	n.b.
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	20	n.b.	25	90	100	n.b.
Mn	850	650	800	900	600	900
Mo	50	80	120	18	45	45
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	800	910	900	560	730	400
Pb	1000	1000	900	750	1420	1500
Sb	110	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	7	7	5	5	10	7
Sn	260	320	330	60	250	188
Sr	600	740	540	540	680	600
Ti	4500	4500	5000	4000	5000	4750
V	72	95	140	55	55	125
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	15	n.b.
Y	7	n.b.	10	20	26	40
Zn	9000	9600	9600	4050	10800	10000
Zr	140	200	200	240	270	240

Tabelle 14

Marktoberdorf

Gehalte im Glührückstand der Schlammaschen (ppm)

	MOD-6/II	MOD-7/II	MOD-8/II	MOD-9/II	MOD-10/ II	MOD-11/ II	MOD-12/ II
Ag	80	50	100	65	80	180	180
Ba	4000	1300	1500	1950	2100	6000	5500
Bi	40	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	30	30
Cd	50	20	n.b.	90	n.b.	n.b.	45
Co	23	10	n.b.	n.b.	n.b.	30	30
Cr	1900	1000	2100	2100	1350	3800	3700
Cu	2000	1000	1300	800	950	2500	2100
Fe	4,25%	3,70%	4,15%	4,40%	3,85%	4,53%	4,69%
Ga	n.b.	18	n.b.	18	n.b.	n.b.	25
Ge	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	13	15	n.b.	n.b.	20	n.b.	n.b.
Mn	850	750	700	700	800	800	1000
Mo	125	80	90	95	75	70	75
Nb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ni	1460	520	630	540	585	1500	1700
Pb	2000	1050	1150	2100	1600	1720	2650
Sb	n.b.	35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sc	6	2	1	3	5	5	5
Sn	760	310	390	280	250	350	460
Sr	440	400	440	360	360	400	400
Ti	5200	3500	3000	3500	3500	4500	4500
V	80	30	85	110	75	80	70
W	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Y	7	15	10	5	13	15	15
Zn	8700	3900	4800	5400	4350	6750	8200
Zr	85	50	100	80	75	110	60

Tabelle 15

Marktoberdorf

Gehalte in Sonderproben (ppm)

	MOD-10d	MOD-10e	MOD-10b
Ag	90	70	14
Ba	2 200	2 000	3 850
Bi	n. b.	n. b.	n. b.
Cd	n. b.	n. b.	n. b.
Co	n. b.	n. b.	60
Cr	1 200	1 500	3 000
Cu	780	1 150	1 000
Fe	3,90 %	3,85 %	9,00 %
Ga	n. b.	n. b.	24
Ge	n. b.	n. b.	n. b.
La	20	20	n. b.
Mn	800	800	2 300
Mo	95	50	330
Nb	n. b.	n. b.	n. b.
Ni	550	620	970
Pb	1 700	1 450	2 700
Sb	n. b.	n. b.	n. b.
Sc	4	7	8
Sn	260	240	400
Sr	360	360	360
Ti	3 000	4 000	6 000
V	80	70	95
W	n. b.	n. b.	n. b.
Y	12	15	20
Zn	4 600	4 100	7 500
Zr	75	75	180

Angaben zu den Proben MOD-10b, MOD-10d, MOD-10e, die während der Emissionsmessungen des LfU am 11.09.1975 gezogen wurden:

MOD-10b: Asche aus dem Müll-Klärschlammofen, der wegen des Müllbunkerbrandes nur mit Klärschlamm gespeist wurde, Entnahmezeit 11⁰⁰

MOD-10d: Asche aus dem Klärschlammofen, Entnahmezeit 14³⁰ Uhr

MOD-10e: Probe aus dem Klärschlammofen, Entnahmezeit 16⁴⁵ Uhr

Tabella 16

München

Gehalte in der Trockensubstanz von Klärschlämmen (in ppm)

Probe	M-1	M-2	M-3
Jahr	1966	1969	1973
Ag	185	180	210
Au	n. b.	n. b.	5,0
Ba	3 200	4 000	3 250
Bi	155	135	90
Cd	265	195	210
Co	n. b.	n. b.	13
Cr	1 010	1 170	1 360
Cu	875	845	785
Fe	1,93 %	1,68 %	1,43 %
Ga	17	12	27
La	24	23	21
Mn	470	400	665
Mo	28	23	25
Ni	230	200	235
Pb	6 730	6 490	7 540
Sb	n. b.	n. b.	12
Sc	4	4	3
Sn	210	300	315
Ti	2 290	2 210	6 480
V	50	84	63
Y	8	8	7
Zn	5 220	5 030	5 430
Zr	87	75	70

Tabelle 17

Stichproben

Gehalte in der Trockeneubstanz von Klärschlämmen (in ppm)

Probe	LA	WIZ	AM-1	AM-2	AM-3	He-Li -I	He-Li -III	He-Li -IV	
Ag	30	70	500	545	575	10	10	5	Ag
Au	0,37	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Au
Ba	9 180	4 800	3 560	2 610	2 050	1 250	700	460	Ba
Bi	45	n. b.	75	115	105	n. b.	n. b.	n. b.	Bi
Cd	25	n. b.	685	580	1 175	n. b.	n. b.	n. b.	Cd
Co	13	n. b.	11	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Co
Cr	245	200	385	400	365	960	690	130	Cr
Cu	355	750	840	910	1 225	290	2 600	5 600	Cu
Fe	1,16 %	3,61 %	1,42 %	1,77 %	1,54 %	2,40 %	1,95 %	0,81 %	Fe
Ga	20	n. b.	11	7	7	n. b.	n. b.	n. b.	Ga
La	17	n. b.	38	32	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	La
Mn	580	700	1 020	605	725	960	680	305	Mn
Mo	10	n. b.	11	14	13	n. b.	n. b.	n. b.	Mo
Ni	52	100	60	60	55	70	65	25	Ni
Pb	1 960	n. b.	1 020	2 040	2 650	270	325	140	Pb
Sb	13	n. b.	11	n. b.	n. b.	3 250	5 750	810	Sb
Sc	4	n. b.	3	2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Sc
Sn	320	100	120	115	180	n. b.	n. b.	n. b.	Sn
Sr	n. b.	500	n. b.	n. b.	n. b.	185	150	90	Sr
Ti	1 840	n. b.	1 550	3 080	1 930	n. b.	n. b.	n. b.	Ti
V	46	n. b.	61	83	55	n. b.	n. b.	n. b.	V
Y	8	n. b.	8	8	8	n. b.	n. b.	n. b.	Y
Zn	1 560	5 000	1 720	2 480	3 380	1 350	1 420	810	Zn
Zr	73	260	58	63	50	825	1 250	200	Zr

Tabelle 18

Stichproben

Gehalte in der Trockensubstanz von Klärschlämmen (in ppm)

Probe	ESW	F	FS	FÜ	GP	Ha-MU	IN	KF	
Ag	25	333	60	175	45	70	90	100	Ag
Au	n. b.	2,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Au
Ba	1 800	1 485	1 050	2 640	1 480	1 200	1 650	1 580	Ba
Bi	n. b.	63	65	60	100	n. b.	65	40	Bi
Cd	n. b.	53	30	25	15	n. b.	30	20	Cd
Ce	n. b.	n. b.	n. b.	415	n. b.	n. b.	n. b.	90	Ce
Co	n. b.	47	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Co
Cr	700	673	220	5 010	170	120	745	990	Cr
Cu	480	630	680	1 760	190	2 950	910	13 500	Cu
Fe	1,18 %	2,25 %	1,17 %	1,78 %	0,92 %	1,70 %	1,73 %	0,60 %	Fe
Ga	n. b.	15	17	16	9	n. b.	24	6	Ga
La	n. b.	20	15	191	9	n. b.	15	63	La
Mn	1 110	598	370	710	265	540	450	370	Mn
Mo	n. b.	28	14	13	15	n. b.	16	10	Mo
Nd	n. b.	n. b.	n. b.	150	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Nd
Ni	25	228	42	105	23	100	95	1 530	Ni
Pb	290	1 385	470	1 560	850	n. b.	1 210	1 220	Pb
Sb	n. b.	16	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Sb
Sc	n. b.	4	3	2	2	n. b.	3	2	Sc
Sn	50	243	85	635	90	130	225	675	Sn
Sr	450	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	240	n. b.	n. b.	Sr
Ti	n. b.	2 900	1 390	2 150	1 630	n. b.	2 420	630	Ti
V	n. b.	85	76	132	32	n. b.	63	23	V
Y	n. b.	10	7	6	4	n. b.	7	4	Y
Zn	2 200	3 030	2 040	2 870	1 910	4 150	3 710	6 980	Zn
Zr	150	243	45	60	36	180	290	65	Zr

Tabelle 19

Schwermetallgehalte in Gesamtproben und Fraktionen <6 μ aus
München, Landshut und Frankfurt

Probe	M - 1		M - 2		LA		F - 1		F - 2	
Frakt.	ges.	<6 μ	ges.	<6 μ	ges.	<6 μ	ges.	<6 μ	ges.	<6 μ
Ag	185	180	180	150	30	60	324	450	336	450
Ba	3 200	3 000	4 000	2 500	9 180	18 000	1 060	4 000	1 600	2 300
Bi	155	10	135	25	45	20	42	40	84	15
Cd	265	250	195	350	25	n. b.	51	170	55	65
Co	47	n. b.	n. b.	70	13	45	85	60	117	80
Cr	1 010	1 200	1 170	1 200	245	250	647	900	686	650
Cu	875	800	845	800	355	800	732	700	518	550
Mn	470	300	400	600	580	700	535	420	652	420
Mo	28	45	23	40	10	18	25	50	31	55
Ni	230	500	200	550	52	150	220	370	235	320
Pb	6 730	3 600	6 490	2 100	1 960	1 100	1 240	1 500	1 370	1 300
Sn	210	240	300	160	320	410	230	550	247	200
Ti	2 290	2 200	2 210	800	1 840	2 000	2 730	3 000	3 020	3 000
V	50	25	84	55	46	50	65	50	103	55
Zn	5 220	4 000	5 030	12 000	1 590	1 500	2 930	9 000	3 090	4 500
Zr	87	30	75	n. b.	73	n. b.	189	60	292	70

Tabelle 20

Schwermetallgehalte in Stichproben von flugaschen der Müllverbrennungs-
anlage Landshut in ppm

F 1 : Flugasche aus dem Staubfilter 1

K 1 : Flugasche aus dem Dampfkessel 1

F 1 + K 1 : Mischprobe aus der Förderachse nach Zusammenführung der
Aschen aus Filter 1 und Kessel 1

	K 1	F 1	F 1 + K 1
Ag	<50	75	<50
Ba	5 000	1 400	3 800
Cd	550	1 400	700
Cu	750	850	850
Fe	34 000	16 000	20 000
Ni	150	360	150
Pb	21 000	29 000	26 000
Sb	750	1 200	550
Sn	8 500	30 000	14 000
Zn	32 000	50 000	31 000

D i s k u s s i o n

Mineralbestand

Die Überwiegend in den gröberen Fraktionen auftretenden Minerale der Feldspatgruppe dürften ebenso wie Quarz und Tonminerale auf Einschwemmung natürlicher Verwitterungsprodukte zurückzuführen sein. An Tonmineralen konnten lediglich Kaolinit und Illit nachgewiesen werden. Da selbst in der Probe aus Landshut, in dessen Umgebung Montmorillonit sehr häufig ist, keine anderen Tonminerale aufgefunden werden konnten, ist nicht auszuschließen, daß eventuell im Abwasser vorhandene Tonminerale, abgesehen von Kaolinit und Illit, durch die Abwasser- bzw. Schlammbehandlung weitgehend zerstört werden.

Überraschend ist das Auftreten von Dolomit in den Proben von München und Landshut. Da natürliche Verwitterungsprozesse anstehender Gesteine als Ursachen auszuschließen sind, wird für wahrscheinlich gehalten, daß der Dolomit ebenso wie der Calcit größtenteils dem Abrieb von Straßenbelägen entstammt. Sowohl Dolomit als auch Calcit werden als Füllstoffe für Asphaltdecken verwendet. Unterstützt wird diese Annahme durch den Umstand, daß sowohl Landshut als auch München eine überwiegende Mischkanalisation aufweisen. Die Abwässer der Straßen gelangen also in die Kläranlagen. In Frankfurt, dessen Klärschlamm kaum Dolomit enthält, besteht eine weitgehend getrennte Kanalisation von Abwässern. Somit gelangen dort im wesentlichen nur häusliche, gewerbliche und industrielle Abwässer in die Kläranlagen. Auch das Auftreten von Dolomit in den Fraktionen $<6\mu$ und $<2\mu$ der Proben M - 1, M - 2 und LA deutet auf diesen mechanischen Abrieb hin. Die Frage ob während des Klär- und Faulungsprozesses eine Dolomitneubildung stattfinden kann, wäre interessant, bedürfte aber einer eigenen intensiven Untersuchung.

Hauptelemente

Die Hauptelemente der Trockensubstanz kommunaler Klärschlümme stellen neben Kohlenstoff und Sauerstoff die Metalle Si, Ca, Al, Mg, Fe, Na und K dar. Darüber hinaus kommen Phosphor, Schwefel und Stickstoff im Prozentbereich vor, die in Tabelle 2 nicht enthalten sind. FURR et al. (8) stellten 0,96 % bis 2,72 % P in Schlämmen amerikanischer Städte fest, PAULY (13) 1,62 % bis 5,80 % P in dänischen Schlämmen. Die Schwefelgehalte betrugen bei PAULY 0,48 % bis 1,02 %, der Stickstoff lag in den Proben von FURR et al. zwischen 1,48 % und 5,80 %.

Verteilt man die Hauptelemente auf die in den Klärschlämmen identifizierten Minerale, so werden die Gehalte an SiO_2 durch Quarz, Feldspäte und Tonminerale, Al_2O_3 durch Tonminerale und Feldspäte und CaO durch Calcit, Dolomit und Feldspäte gut abgedeckt.

Im Falle der Proben F - 1 und F - 2 liegen die Gehalte an MgO jedoch wesentlich über den Konzentrationen, die auf Grund von Illit und Dolomit erwartet werden können. Es muß angenommen werden, daß hier der größte Teil des Magnesiums in anderer Form, natürlichen oder technischen Ursprungs, vorliegt.

Streuung der Metallgehalte in kommunalen Klärschlämmen

1) Streuung der Metallgehalte im Schlamm einer Kläranlage während eines Beobachtungszeitraumes von einigen Stunden.

Die als Sonderproben GO - 10/I a, b, c, d und GO - 10/II a, b bezeichneten Proben wurden am 02.10.1975 in Großostheim gezogen. Die Proben GO - 10/I a, b, c, d bestehen aus Faulschlamm, der mit einer Siebbandpresse entwässert wurde, ihre Entnahmeszeiten waren 9³⁰, 10³⁰, 11⁰⁰ und 13⁰⁰. Die Proben GO - 10/II a, b stellen ebenfalls entwässerten Faulschlamm dar, der zusätzlich thermisch getrocknet, granuliert und versandfertig eingesackt wurde. Diese Proben wurden beim Abfüllen in Säcke um 11⁰⁰ und 13⁰⁰ entnommen. Da sich keine signifikanten Unterschiede im Metallgehalt, bezogen auf Trockensubstanz, ergaben, wurden beide Probenarten zusammengefaßt und aus diesen 6 Werten, die sich über eine Anfallszeit von 4 h verteilen, das arithmetische Mittel, die Standardabweichung und der Quotient (in Prozentangabe) aus Standardabweichung und arithmetischem Mittel gebildet.

Diese Werte sind für jene Metalle, die in allen Proben über der Nachweisgrenze lagen, in Tabelle 21 angegeben.

Die Interpretation dieser Tabelle zeigt, daß die prozentualen Standardabweichungen zwischen 1,1 % und 18,6 % liegen. Sie sind damit deutlich niedriger als der angenommene Standardfehler der halbquantitativen Emissionsspektralanalyse von 30 %. Es kann also mit Hilfe dieser Methode keine signifikante Änderung in den Metallgehalten während eines Zeitraumes von 4 h festgestellt werden.

Die Überlegung, daß die Gehalte in den Klärschlämmen, die mehrere Wochen in den Faulbehältern durchmischt werden, weitgehend konstant sein sollten, wird für einen Zeitraum von einigen Stunden bestätigt. Es kann angenommen werden, daß Faulschlammstichproben im Rahmen der Genauigkeit der hier angewandten Analysenmethode sich nicht signifikant von Tagesmischproben unterscheiden.

Tabelle 21

Streubereich, arithmetisches Mittel, Standardabweichung und prozentuale Standardabweichung der Schwermetallgehalte in den Sonderproben

GO - 10/Ia, b, c, d und GO - 10/IIa, b

	Streubereich	Arithmetisches Mittel	Standardabweichung	prozentuale Standardabweichung
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
Ag	3 - 5,2	4,0	0,7	17,7 %
Ba	625 - 693	657	28	4,3 %
Cr	89 - 127	113	15	13,3 %
Cu	440 - 480	454	13	2,9 %
Fe	27 200 - 28 100	27 600	300	1,1 %
Mn	450 - 522	497	33	6,7 %
Ni	22 - 34	30,2	4,5	15,0 %
Pb	173 - 261	210	27	12,8 %
Sn	30 - 48	39	7,3	18,6 %
Sr	236 - 270	257	14,5	5,6 %
Ti	1 935 - 2 600	2 149	232	10,8 %
V	30 - 37	32	2,3	7,4 %
Y	11 - 20	17,3	3,1	17,8 %
Zn	1 100 - 1 200	1 137	32	2,9 %
Zr	149 - 200	180	17	9,6 %

2) Streuung der Metallgehalte im Schlamm jeweils einer Kläranlage während eines Beobachtungszeitraumes von einigen Monaten

Aus den Schlämmen von 7 Kläranlagen in Bayern wurden von Juni bis Dezember 1975 monatlich Proben gezogen. Die prozentualen Standardabweichungen der Metallgehalte im Schlamm jeweils einer Anlage sind in Tabelle 22 aufgeführt. Um eventuelle Tendenzen in den Konzentrationsänderungen sichtbar zu machen, sind die Gehalte einiger Metalle im Anhang graphisch dargestellt. Die prozentualen Standardabweichungen der einzelnen Metalle sind deutlich verschieden. Im Allgemeinen sind sie größer als die zum Vergleich angeführten Standardabweichungen der Sonderproben von Großostheim (GO - S). Da viele Werte über 30 % liegen, kann eine Veränderung der Schwermetallkonzentrationen während des Beobachtungszeitraumes von 7 Monaten festgestellt werden.

Es ist erkennbar, daß Metalle, die in Böden sehr häufig sind, wie Fe und Ti, relativ kleine Standardabweichungen aufweisen. Weitere Aussagen werden bei der Besprechung der einzelnen Metalle getroffen.

Die Bildung eines arithmetischen Mittels aus den zeitlich verteilten Proben zur Charakterisierung der Schlämme aus jeweils einer Anlage scheint sinnvoll, da diese Standardabweichungen der Metallkonzentrationen in den Schlämmen wesentlich kleiner sind als die im Folgenden besprochenen Standardabweichungen in den Schlämmen aus den verschiedenen Anlagen.

Tabelle 22

Prozentuale Standardabweichungen der Metallkonzentrationen in den Klärschlämmen von Nürnberg (N), Ulm/Neu-Ulm (UL), Schweinfurt (SW), Geiselballech (GEI), Großostheim (GO), Marktoberdorf (MOD) und Weidach (WEI) während eines Beobachtungszeitraumes von 7 Monaten, verglichen mit den Standardabweichungen im Schlamm von Großostheim während 4 Stunden (GO - S)

	N	UL	SW	GEI	GO	MOD	WEI	GO - S
Ag	15,9	9,7	22,4	16,2	35,8	23,0	6,6	17,7
Ba	9,8	22,2	9,9	10,3	8,8	25,0	7,0	4,3
Bi	44,3	n. b.	59,9	24,9	60,3	48,1	42,1	n. b.
Cd	14,7	8,9	35,9	21,2	61,4	60,1	15,8	n. b.
Co	21,2	24,6	8,2	15,8	n. b.	33,1	23,0	n. b.
Cr	22,4	30,9	18,8	29,7	8,9	28,2	19,7	13,3
Cu	13,1	7,4	7,9	9,5	20,9	17,9	7,9	2,9
Fe	6,6	6,8	2,6	7,1	8,0	9,8	9,2	1,1
Ga	34,4	n. b.	27,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
La	23,4	39,1	50,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Mn	28,4	25,7	16,0	25,5	21,7	8,4	20,7	6,7
Mo	31,9	26,0	34,4	25,8	24,2	17,8	27,8	n. b.
Nb	29,8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Ni	26,1	38,5	16,7	27,2	26,1	26,1	20,6	15,0
Pb	38,2	42,2	12,7	26,0	15,1	13,8	60,9	12,8
Sn	9,2	15,8	21,6	11,9	18,2	17,6	40,0	18,6
Sr	17,1	13,8	17,9	20,4	24,4	12,5	16,0	5,6
Ti	13,3	9,2	7,1	7,1	20,0	10,7	14,8	10,8
V	25,0	22,4	28,0	11,1	24,5	23,8	23,3	7,4
W	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	30,0	n. b.
Y	39,5	57,4	46,1	57,7	33,5	22,9	46,4	17,8
Zn	10,6	12,5	5,5	7,1	19,8	10,6	15,6	2,9
Zr	12,2	20,5	16,8	25,4	20,4	30,6	17,3	9,6

3) Streuung der Metallgehalte in den Schlämmen aller untersuchten Kläranlagen

Bildet man das arithmetische Mittel und errechnet die Standardabweichung der Metallkonzentrationen in den Schlämmen aller untersuchten Kläranlagen, so zeigt sich (Tabelle 23), daß die Standardabweichung häufig größer ist als das Mittel. Die Konzentrationen in den einzelnen Schlämmen streuen so stark, daß die Aussagekraft des arithmetischen Mittels äußerst gering ist.

Auf Grund der prozentualen Standardabweichungen lassen sich drei Gruppen von Metallen bilden:

1. Die Metalle Sc, Ti, Sr, Ga und Fe liegen deutlich unter 50 %.
2. Zwischen 50 % und 100 % liegen die Standardabweichungen von Bi, Zn, Co, V, Sn, Mo und Ba.
3. Eine Standardabweichung von über 100 % weisen Ag, Zr, Pb, Cr, La, Ni, Cd, Cu, Sb und Y auf.

Die erste Gruppe umfaßt sowohl häufige Elemente (Fe, Ti und Sr) als auch seltenere, jedoch technisch bedeutungslose (Sc und Ga). Extreme Anreicherungen dieser Metalle treten in den untersuchten Klärschlämmen nicht auf.

Die Elemente der zweiten Gruppe werden alle technisch angewandt, ihre Konzentrationen in Klärschlämmen unterscheiden sich deutlich. Im Gegensatz zu den Metallen der 3. Gruppe scheinen die Quellen für diese Metalle jedoch über alle Anlagen weitgehend gleichmäßig verteilt zu sein. Wie aus den Einzelbesprechungen der Elemente hervorgeht, sind dies typische Bereiche des privaten Verbrauches wie Kosmetika (Bi), Kraftfahrzeuge (Zn und Mo), Farben (Zn, Co und Ba) und Konserven (Sn).

Die Metalle der dritten Gruppe weisen hohe Extremgehalte in den Schlämmen einzelner Anlagen auf. Nicht Überraschend ist das Auftreten der typischen Industriemetalle Ag, Pb, Cr, Ni, Cd und Cu in dieser Gruppe. Es ist allgemein bekannt, daß Fabrikationsprozesse und Anwendungsbereiche wie Galvanik (Cr, Ni, Cd, Cu), Gerbereien (Cr), Fotoindustrie (Ag) und Bleiverarbeitung große Mengen dieser Metalle abgeben können. Von derartig hohen Konzentrationen an Sb und Y in einzelnen Klärschlämmen wurde bislang noch nicht berichtet. Zr, La und Y sind nur in Ausnahmefällen in kommunalen Klärschlämmen stärker vertreten als im Mittel der Böden. Die festgestellten Extremwerte an Zr, La, Sb und Y in einzelnen Schlämmen sind jedoch zweifelsfrei auf industrielle Einleitungen zurückzuführen, Antimon scheint in vielen Klärschlämmen angereichert, die relativ hohe Nachweisgrenze von 10 ppm Sb ermöglichte aber einen quantitativen Nachweis nur in einem Teil der Proben.

Tabella 23

Streubereiche, arithmetische Mittelwerte, Standardabweichungen und prozentuale Standardabweichungen der Metallkonzentrationen in den Klärschlammern aller untersuchten Anlagen (in ppm bzw.%)

	Streubereich	arithmetisches Mittel	Standardabweichung absolut	prozentual
Ag	4 - 575	122,7	127,3	103,8
Ba	550 - 9 180	2 287,4	1 847,7	80,8
Bi	9 - 155	52,7	32,7	62,0
Cd	12 - 1 175	110,5	191,6	173,4
Co	5 - 47	15,3	10,6	69,1
Cr	72 - 5 010	848,1	1 052,0	124,0
Cu	190 -13 500	1 603,1	2 805,2	175,0
Fe	6 000 -36 100	19 022,2	8 280,6	43,5
Ga	6 - 36	15,2	5,6	37,0
La	6 - 191	29,8	43,8	147,1
Mn	160 - 2 130	586,2	275,2	46,9
Mo	5 - 98	20,6	16,5	80,1
Ni	19 - 1 530	240,0	353,2	147,2
Pb	195 - 7 540	1 254,8	1 469,6	117,1
Sb	10 - 5 750	553,5	1 206,0	217,9
Se	0,4 - 5	3,0	0,9	31,2
Sn	37 - 675	232,8	184,5	79,3
Sr	100 - 525	282,0	101,6	36,0
Ti	630 - 6 480	2 109,4	662,2	31,4
V	10 - 335	63,4	49,3	77,7
Y	1 - 340	17,0	39,3	231,3
Zn	1 210 -16 000	3 859,9	2 509,7	65,0
Zr	23 - 1 250	159,5	172,2	107,9

Die Bildung repräsentativer Konzentrationsmittelwerte von Metallen in kommunalen Klärschlämmen

Um die Metallmengen abschätzen zu können, die in den Klärschlämmen eines bestimmten Gebietes enthalten sind, muß eine Wichtung des mittleren Gehaltes nach den anfallenden Schlammengen erfolgen. Die Untersuchung zeigt, daß gerade die Schlämme kleiner Anlagen Extremwerte der Metallkonzentrationen aufweisen. Die verursachenden Metallmengen liegen oft nur im kg-Bereich, während der Schlamm von Großstädten selbst durch Einleitung von mehreren Tonnen bestimmter Elemente kaum verändert wird. Die Absolutmengen der Metallgehalte im Schlamm einiger Anlagen sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Da nicht für alle untersuchten Kläranlagen die Menge der anfallenden Schlamm Trockensubstanz ermittelt werden konnte, wurde in Einzelfällen die Schlammmenge auf Grund der Einwohnerzahl des Einzugsgebietes geschätzt. Grundlage hierfür war die Angabe des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, nach der im Endausbau der Abwasserreinigung jährlich etwa 50 Mio m³ Schlamm mit einem Wassergehalt von 95 % aus kommunalen Kläranlagen anfallen (22). Je 1 000 Einwohner fallen demnach etwa 37 t Klärschlamm Trockensubstanz an.

Im Folgenden wird unter Mittelwert stets dieser gewichtete Mittelwert verstanden. Wie stark sich dieser Mittelwert vom arithmetischen Mittel unterscheidet, wird aus Tabelle 23 ersichtlich.

Der Einzugsbereich der untersuchten Kläranlagen umfaßt über 4 Millionen Einwohner. Man kann annehmen, daß die nach Schlammmenge gewichteten Konzentrationsmittelwerte dieser Schlämme weitgehend den Gehaltsmitteln aller in der Bundesrepublik anfallenden Klärschlämme entsprechen.

Setzt man die Klärschlamm Trockensubstanz nach (22) auf 2,5 Mio t/a fest, so entspricht ein Konzentrationsmittel von 1 ppm einer Menge von 2,5 t dieses Metalles im Klärschlamm, der im Laufe eines Jahres in der Bundesrepublik anfällt.

Tabelle 24

Anlagengrößen, Schlammanfall und Absolutmengen an Schwermetallinhalten

Standort	Nürnberg	Neu-Ulm	Schwein- furt	Geisel- bullach	Groß- ostheim	Weidach	Markt- oberdorf
angeschlossene Einwohner und GW	1 200 000	250 000	170 000	90 000	50 000	45 000	45 000
rockensubstanz m Faulschlamm n to/Jahr	12 500	4 100	1 500	1 500	540	300	530
g kg/Jahr	3 000	207	213	63	4	58	22
a kg/Jahr	36 300	6 600	3 500	2 200	340	360	690
i kg/Jahr	600	43	42	72	13	8	10
d kg/Jahr	1 350	435	57	50	15	59	19
r kg/Jahr	16 500	2 500	670	230	33	500	580
u kg/Jahr	22 000	5 750	2 160	690	260	460	370
o kg/Jahr	830	64	24	11	3	5	30
b kg/Jahr	635	-	-	-	-	-	-
i kg/Jahr	10 400	830	275	47	18	120	250
b kg/Jahr	12 300	2 400	850	550	134	280	470
n kg/Jahr	5 200	390	120	230	28	140	110
kg/Jahr	2 750	150	70	29	26	5	20
kg/Jahr	n.n.	-	20	-	-	32	-
kg/Jahr	85	740	13	7	7	1	4
n kg/Jahr	90 000	10 600	4 500	8 400	770	3 600	1 600

Tabelle 25

Arithmetisches Mittel und nach Schlammmenge gewichtetes Mittel der Metallkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen aus 20 Kläranlagen in der Bundesrepublik Deutschland in ppm der Trockensubstanz

	Arithmetisches Mittel	Nach Schlamm- menge gewichte- tes Mittel
Ag	122,7	219
Ba	2 287,4	2 560
Bi	52,7	80
Cd	110,5	140
Co	15,3	15
Cr	848,1	1 147
Cu	1 603,1	1 213
Fe	19 022,2	21 750
Ga	15,2	15
La	29,8	29
Mn	586,2	624
Mo	20,6	30,6
Ni	240,0	313
Pb	1 254,8	3 535
Sb	553,5	18,0
Sc	3,0	3
Sn	232,8	296
Sr	282,0	269
Ti	2 109,4	2 910
V	63,4	84
Y	17,0	12
Zn	3 859,9	4 727
Zr	159,5	124

Ausmaß, Ursachen und Bedeutung der Metallkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen

Rund 10 % der in der ganzen Welt geförderten Schwer- und Sondermetalle werden in der Bundesrepublik Deutschland verarbeitet oder verbraucht. Die potentielle Belastung durch diese Elemente ist in diesen 0,17 % der Pedosphäre rund 60 mal höher als im Weltdurchschnitt.

Setzt man den Verbrauch einiger Metalle in Beziehung zu ihrem natürlichen Vorkommen in Böden, so ergibt sich für einen überschaubaren Zeitraum von 25 Jahren (1960 - 1985) folgendes Bild:

	A		B		Quotient
	Verbrauch in der BRD in 25 Jahren		Gehalt im Boden der BRD (obere 30 cm)		A : B
Al	70	Mio t	8 000	Mio t	0,009
Fe	1 200	Mio t	4 000	Mio t	0,3
Ag	0,057	Mio t	0,011	Mio t	5
Cd	0,060	Mio t	0,007	Mio t	9
Cu	25	Mio t	2,2	Mio t	11
Pb	15	Mio t	1,1	Mio t	14

Verbrauch = Eigenproduktion + Import - Export $\pm$ Vorratsänderung, berechnet nach (4), (11), (15).

Gehalt im Boden nach BOWEN (2) bezogen auf die Fläche der BRD und eine durchschnittliche Bodentiefe von 30 cm.

Quotient A : B bildet ein Maß für das Verschmutzungspotential.

Daß dieses Verschmutzungspotential nicht nur eine rechnerische Fiktion darstellt, läßt sich an Hand der kommunalen Klärschlämme beweisen. Seit jeher werden die bei der Abwasserreinigung der Städte anfallenden Schlämme auf landwirtschaftliche Flächen verbracht, sofern sich Abnehmer finden. Diese billigste Art der Entsorgung wird mit dem Argument gerechtfertigt, was am Boden entzogen worden sei, müsse ihm auch wieder zugeführt werden.

Die Diskussion der untersuchten Elemente wird in der Reihenfolge des periodischen Systems durchgeführt.

Bei den Ursachen wird versucht zu eruieren, ob und gegebenenfalls in welchem Verhältnis das einzelne Element aus natürlichen oder technischen Quellen stammt. Als natürliche Ursachen kommen in erster Linie Verwitterungsprodukte in Betracht, sowie Gehalte aus Nahrungsmitteln und Bestandteile des Frischwassers. Technische Quellen sind Fabrikationsprozesse, Abfälle, Abwässer, Verwitterung und Abnutzung technischer Produkte und Chemikalien des täglichen Lebens.

Ferner wird untersucht, ob das besprochene Element allgemein oder in Sonderfällen eine Bedeutung für die Abwasserreinigung, die Behandlung, Verwendung oder Deponierung der Klärschlämme hat. Besondere Beachtung finden dabei Metalle, die in toxisch oder wirtschaftlich relevanten Konzentrationen auftreten.

Die Elemente der 1. Nebengruppe des Periodensystems

Die Edelmetalle Cu, Ag und Au sind in kommunalen Klärschlämmen äußerst stark vortreten. Die Anreicherungs-faktoren gegenüber dem Durchschnittsgehalt in Böden bzw. in der oberen Erdkruste sind meist größer als 1 000.

Kupfer

Die Kupfergehalte in den Schlämmen der einzelnen Kläranlagen sind deutlich verschieden. Großstädte haben wesentlich höhere Cu-Konzentrationen im Schlamm als kleinere Gemeinden. Ausnahmen zeigen Orte, die bekannt hohe Anteile an metallverarbeitenden Klein- und Mittelbetrieben aufweisen wie Weidach (Einzugsgebiet: Wolfratshausen und Geretsried) und Kaufbeuren - Neugablonz, das Zentrum der deutschen Modeschmuckindustrie. Der Gehalt von 1,35 % Cu in der Stichprobe des Schlammes aus Kaufbeuren - Neugablonz ist mit Sicherheit auf die große Zahl kleinerer und familien-eigener Betriebe zurückzuführen, die sich keine Abwasserreinigung oder Recyclingsmaßnahmen leisten können. Zusammen mit dem hohen Nickelgehalt dürfte Kupfer als Ursache dafür anzusehen sein, daß der Klärschlamm nicht ausgefault werden kann.

Während des Beobachtungszeitraumes von 7 Monaten blieben die Cu-Gehalte in den Schlämmen aus jeweils der gleichen Anlage relativ konstant. Lediglich im Monat September zeigte sich übereinstimmend eine Abnahme der Cu-Konzentrationen in allen Schlämmen. Berücksichtigt man die Verweildauer in den Faultürmen, die einige Wochen beträgt, so kann geschlossen werden, daß aus dem Abwasser des Monats August weniger Cu ausgeschieden wurde. Hauptgrund hierfür dürfte der allgemeine Produktionsrückgang in diesem Ferienmonat sein.

Der nach der Schlammmenge gewogene Durchschnittswert der Klärschlämme beträgt 1 213 ppm Cu. Selbst wenn man annimmt, daß bis zu 200 ppm Cu durch die Fracht des Frisch- und Regenwassers, Bodenpartikel und organische Substanz verursacht worden, müssen über 1 000 ppm oder, umgerechnet auf die Bundesrepublik, 2 500 t Cu/a auf technische Quellen zurückgeführt werden. Da die Elimination von Cu in mechanisch-biologischen Anlagen nach NIEMITZ (12) etwa 60 %, nach ITHOFF (9) jedoch nur 20 % beträgt, kann die Einleitung von Cu aus technischen Quellen bis zu 12 500 t Cu/a betragen. Spezielle Verwendungsarten wie Farben, Galvanisation und Pflanzenschutzmittel können angeführt werden.

Silber

Das Überraschendste Ergebnis in dieser Untersuchung stellen die hohen Silbergehalte dar. Sie reichten von 4 ppm Ag in den Schlämmen ländlicher Gemeinden bis 575 ppm in der Trockensubstanz des Schlammes der Stadt Amberg, der auch wegen seiner extremen Cd-Gehalte auffiel. Auch beim Silber besteht die Tendenz, daß größere Anlagen höhere Konzentrationen aufweisen. In den Monaten Oktober/November 1975 nahmen die Silbergehalte deutlich zu. Eine Erklärung könnte in der Auftragszunahme der fotografischen Entwicklungslabors nach den Urlaubsmonaten zu sehen sein.

Im Falle der Stadt München wurde versucht, festzustellen, wieviel Silber in den Fotolaboratorien zurückgewonnen wird. Laut Auskunft der Firma Agfa, dem größten Labor für Entwicklungs- und Fixierarbeiten in München, werden dort jährlich 0,6 t Ag wiedergewonnen. Bei einem Verbrauch von 635 t Ag/a für fotografische Artikel in der Bundesrepublik entfielen jedoch auf München entsprechend dem Einwohneranteil ca. 10 t Ag/a. Es wird offensichtlich nur ein geringer Teil dieses Edelmetalles zurückgewonnen. Ältere Zahlen, die höhere Recyclingsraten angeben, sind wohl dadurch zu erklären, daß früher der Preis des Silbers im Vergleich zu den Lohnkosten wesentlich höher war. Die noch vor wenigen Jahren übliche Rückvergütung der Chemikalienhandlungen für gebrauchte Fixierbäder ist weitgehend weggefallen.

Andere denkbare Quellen für Silber sind Bestecke (Geschirrspülmaschinen!), Schmück, Lötzeug, Zahnfüllungen. Trinkwasserdesinfektion und Münzen (5 DM-Stücke bis 1974).

Im Klärschlamm von München fallen bei einem Durchschnittsgehalt von 180 ppm Ag in der Trockensubstanz etwa 7,2 t Ag/a im Wert von ca. 2,2 Mio DM an. Der Gehalt in der Asche des Schlammes ist mit 300 ppm ebenso hoch wie der von SCHNEIDERHÖHN (18) angegebene Mindestgehalt bauwürdiger Lagerstätten. Die Gehalte in den Aschen der Schlämme anderer Städte liegen häufig darüber, auch der Mittelwert der Schlämme mit 219 ppm Ag in der Trockensubstanz ergibt einen Gehalt in der Asche von ca. 365 ppm Ag.

Aus dem Mittelwert von 219 ppm Ag und einem Schlammanfall in der BRD von 2,5 Mio t Trockensubstanz/a läßt sich der jährliche Gesamtgehalt in den Klärschlämmen auf 550 t Ag/a schätzen. Diese Silbermenge im Werte von rund 200 Mio DM stellt einen Anteil von fast 25 % am Ag-Verbrauch der Bundesrepublik im Jahre 1969 dar und ist mehr als 10-mal so hoch wie die eigene Bergwerksproduktion. Die Produktion aus silberhaltigen Abfällen und Rückständen (Sekundärproduktion) im Jahre 1969 betrug 719 t Ag (11).

Bei der Überlegung, ob das Silber wirtschaftlich aus Schlammaschen wiedergewonnen werden kann, muß berücksichtigt werden, daß die Aschen im Verbraucherland anfallen, bergmännische Kosten nicht auftreten, die Asche als z. T. äußerst feinkörniger Staub auftritt und weitere Edelmetalle als Beiprodukt anfallen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß bei der Untersuchung der Aschen der Klärschlammverbrennungsanlage Neu-Ulm festgestellt werden konnte, daß die Stäube, die im Elektrofilter abgeschieden werden, einen wesentlich höheren Silbergehalt aufweisen als die vorher im Flugaschkühler abgeschiedenen Grobanteile.

Im Schlamm der biologischen Pilotkläranlage Schweinfurt konnte eine noch höhere Konzentration an Ag als im Schlamm der vorgeschalteten mechanischen Kläranlage festgestellt werden. Eine Aufteilung in silberärmere und silberreichere Fraktionen von Klärschlamm bzw. Schlammaschen könnte dadurch erreicht werden, daß der aus der biologischen Reinigungsstufe stammende Klärschlamm getrennt vom Schlamm der mechanischen Stufe verbrannt wird und die in den Schlammverbrennungsanlagen am Elektrofilter abgeschiedene Asche getrennt von der im Rauchgaskühler absinkenden Grobasche behandelt wird.

Der kommunale Klärschlamm der Bundesrepublik mit einem Gehalt von etwa 650 t Ag/a würde, auf die Fläche der Bundesrepublik verteilt und 30 cm tief eingearbeitet, die Ag-Konzentration im Boden um jährlich 0,006 ppm ansteigen lassen, also in weniger als 20 Jahren den mittleren Gehalt in Böden von 0,1 ppm (2) verdoppeln. Die Verteilung der Klärschlämme erfolgt aber auf eine weit geringere Fläche, vielleicht 10 %, sodaß diese Zeitspanne dort auf unter 2 Jahre schrumpft.

Gold

Die Neutronenaktivierungsanalyse einiger Schlämme auf Gold ergab Gehalte von 0,37 ppm bis 5,0 ppm Au in der Trockensubstanz.

Auch FURR et al. (8) stellten in den Schlämmen von 16 Städten der USA Au-Konzentrationen von 0,21 ppm bis 7,00 ppm fest. Über die hohen Goldgehalte in den Klärschlämmen von Miami (5,65 ppm Au) und San Francisco (7,00 ppm Au) schreiben diese Autoren: "The gold may in part originate from its presence as colloidal gold in the natural waters of the cities' watershed area. Notably, mercury is also high in these same two

sludges. Mercury and gold are often found in association, and gold and mercury mining has abounded in the San Francisco area. Of course, mercury in sludge also results from many industrial applications."

Für München kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß der natürliche Au-Gehalt in Frischwasser und Bodenpartikeln einen bemerkenswerten Beitrag zum Vorkommen von Gold (5 ppm) im Klärschlamm liefert.

Die Befragung einiger Zahnärzte brachte ein interessantes Ergebnis. Diese schätzten den Abschleiß beim Einpassen von Goldkronen auf etwa 5 % des Kronengewichtes. Dieser Abschleiß wird im Gegensatz zu den Abfällen bei der Kronenherstellung und sonstiger Goldverarbeitung nicht wiedergewonnen, sondern gelangt direkt in das Abwasser.

Als weitere Quellen für das Auftreten von Gold in kommunalen Abwässern können Abriebe von Zahnkronen und Schmuck angesehen werden. Durch Spülmaschinen werden die Goldränder an Tafelgeschirr sehr schnell abgelöst. Auch die Herstellung und Verwendung von elektrischen Kontakten kann zum Auftreten von Gold in Abwässern führen.

Die Elemente der 2. Nebengruppe des Periodensystems

Die Metalle der Zinkgruppe, Zn, Cd und Hg, sind im Klärschlamm sehr stark vertreten. Während Zn als essentielles Spurenelement angesehen wird, - Zn ist unerläßlicher Bestandteil bei der Stoffwechselkatalyse (16) -, gelten Hg und Cd als typische Schadelemente. Letztere besitzen auch die Eigenschaft, sich im Laufe der Lebenszeit eines Säugetieres im Körper anzureichern. Ihre Schädlichkeit ist allgemein bekannt.

Messenerkrankungen wie die Itai-Itai-Krankheit, eine äußerst schmerzhafteste Skelettschrumpfung durch chronische Cd-Vergiftung und die Minamata-Krankheit, hervorgerufen durch quecksilberverseuchte Lebensmittel, sind in Japan aufgetreten.

Zink

Die ermittelten Zn-Konzentrationen in der Trockensubstanz von kommunalen Klärschlämmen von 1 210 bis 16 000 ppm ergeben ein Mittel von 4 727 ppm Zn in den Klärschlämmen der Bundesrepublik.

Während des Untersuchungszeitraumes von Juni bis Dezember 1975 änderten sich die Zn-Gehalte in den Schlämmen der einzelnen Kläranlagen nur wenig. Für die bei einigen Schlämmen feststellbare Konzentrationsabnahme im Monat Oktober 1975 kann keine plausible Erklärung abgegeben werden. Der Zn-Gehalt im biologischen Schlamm der Pilotanlage Schweinfurt war doppelt so hoch wie im Schlamm der mechanischen Vorreinigung. Die häufig festgestellte hohe Anreicherung von Zn in lebenden Organismen, insbesondere in aquatischen, wird hier bestätigt.

Bei der Schlammverbrennungsanlage Neu-Ulm konnte festgestellt werden, daß die im Rauchgaskühler absinkende Grobsche deutlich weniger Zn enthielt als die Gesamtsche, während der am Elektrofilter abgeschiedene Staub im Zn-Gehalt darüber lag. Bemerkenswert ist die hohe Konzentration von über 3 % Zn in der Probe jenes Staubes, der sich nach Passieren des Elektrofilters an der Meßsonde im Abgaskamin abgelagert hatte (Sonderprobe Ul - S).

SCHLEICHERT und HELLMANN (17) nennen folgende Quellen für Zink in Gewässern: Natürlicher (geologisch bedingter) "background"; Regenwasser, das atmosphärisches Zn aus fossilen Brennstoffen und Industrieemissionen einspült; Nahrungsstoffwechsel; Leitungswasser aus verzinkten Rohren; galvanische Betriebe; Buntmetallbeizereien und Feuerverzinkereien; Viskosewerke, Kerzen- und Seifenfabriken.

Eine zusätzliche Ursache für das allgemein hohe Niveau der Zn-Gehalte in Klärschlämmen kann im Abrieb von Kfz-Reifen gesehen werden.

Der Zn-Anfall aus Reifenverschleiß läßt sich folgendermaßen abschätzen: Jährlich fallen in der BRD 30 Mio. Altreifen an (23). Sie enthalten 3 - 5 % ZnO (5). Aus einem geschätzten mittleren Abrieb von 3,7 kg Gummi ergibt sich je Reifen eine Freisetzung von 0,11 kg - 0,18 kg Zn. Insgesamt werden also durch Autoreifen in der Bundesrepublik etwa 3 300 t bis 5 400 t Zn/a-freigesetzt, wovon ein erheblicher Teil über die städtische Kanalisation in das Abwasser gelangt. Der Gehalt im Klärschlamm der Bundesrepublik kann auf Grund des Konzentrationsmittelwertes von 4 727 ppm auf ca. 12 000 t Zn/a geschätzt werden.

Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß die extrem hohe Konzentration in den Schlämmen kleinerer Anlagen, die über 1 % Zn in der Trockensubstanz aufweisen, zum Überwiegenden Teil aus industriellen Quellen stammt. Nach einem Bericht der Bundesanstalt für Bodenforschung und des Deutschen Institutes für Wirtschaftsforschung (5) werden nur etwa 5 %, maximal 20 % des in der Bundesrepublik verbrauchten Zinks in den industriellen Kreislauf zurückgeführt. Der Verbrauch betrug in der BRD 1973 nach diesen Angaben 458 000 t Zn/a. Eine Einleitung von 5 % des Verbrauches in das Abwasser kann den Zn-Gehalt des Klärschlammes verursachen.

Cadmium

Die Gehalte in den kommunalen Klärschlämmen waren wesentlich höher als bislang allgemein angenommen wurde. Die in großen Mengen anfallenden Klärschlämme der Großstädte wiesen meist höhere Cd-Gehalte auf als die aus kleineren, insbesondere ländlichen Gemeinden stammenden Schlämme. Eine eindeutige Korrelation mit dem Zn-Gehalt konnte nicht festgestellt werden. Die Cd-Konzentrationen änderten sich während des Untersuchungszeitraumes wesentlich stärker als die relativ konstanten Zn-Gehalte. Noch stärker als beim Zn trat beim Cadmium eine Fraktionierung der Schlammaschen auf. Der Gehalt in der Grobasche aus dem Rauchgaskühler betrug nur rund 1/4 des Cd-Gehaltes in der Gesamtasche, während die Feinasche aus dem Elektrofilter eine fast 10 mal so hohe Cd-Konzentration aufwies.

Der durchschnittliche Gehalt des Rohzinks von 0,3 % Cd reicht nicht aus, um die Herkunft des Cd im Klärschlamm aus dem Zn-Gehalt zu erklären.

Der Mittelwert von 4 727 ppm Zn könnte nur einen Gehalt von 14 ppm Cd verursachen. Da die mittlere Cd-Konzentration im Klärschlamm 140 ppm beträgt, muß angenommen werden, daß der größte Teil des Cd aus spezifischen Cd-Anwendungen stammt. Hierzu gehören Galvanik, Kunststoffbeschichtung, Haushaltsgeräte, Farbstoffe und Kosmetika. Geringe Mengen des sehr giftigen Oxyds in der Form eines Aerosols entstehen bei jeder Temperaturbehandlung des Metalles, z. B. beim Umschmelzen (21). In den USA wurden Cd-haltige Lebensmittelbehälter seit 1945 verboten (21).

Die im Klärschlamm der Bundesrepublik anfallenden 350 t Cd/a würden, verteilt auf die Fläche der BRD und 30 cm tief eingearbeitet, den Gehalt im Boden um 0,0032 ppm jährlich erhöhen und nach 20 Jahren den mittleren Gehalt im Boden von 0,06 ppm verdoppelt haben. Wie schon beim Silber erwähnt, dürfte eine regionale oder lokale Vervielfachung der Durchschnittsgehalte wesentlich früher praktisch erreicht werden bzw. erreicht worden sein.

Die Umweltbelastung durch Cadmium ist derzeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Hier sollte der möglichen Kontamination von Böden durch Klärschlammgaben erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Interessant ist auch der hohe Cd-Gehalt in den hier untersuchten Stichproben von Flugaschen der Müllverbrennungsanlage Landshut (Tabelle 20). Es ist anzunehmen, daß ein Teil des Cd die Filter passiert und so in die Luft gelangt.

Die Elemente der 3. Nebengruppe des Periodensystems

Im Allgemeinen scheint den Elementen der 3. Nebengruppe, Sc, Y, La und Lanthaniden, in den kommunalen Klärschlämmen keine besondere Bedeutung zuzukommen. In den Schlämmen einiger Anlagen konnten jedoch deutliche Anreicherungen an Yttrium und Seltenen Erden festgestellt werden.

Scandium

Die untersuchten Klärschlämme enthielten Scandium in Konzentrationen von 0,4 ppm bis 5 ppm. Der mittlere Gehalt in Klärschlämmen beträgt 3 ppm Sc. Der Mittelwert der Böden von 7 ppm Sc (2) ist ausreichend hoch, um die Gehalte in kommunalen Klärschlämmen als zum größten Teil durch Einschwemmung von Bodenpartikeln bedingt zu erklären. In keiner Probe trat Scandium in einer Konzentration auf, die nicht durch geologische Faktoren erklärbar wäre.

Die Vermutung von FURR et al. (8), eine Quelle für den Sc-Gehalt von 0,5 ppm bis 7,1 ppm in den Klärschlämmen von 16 Städten der USA sei industrielle Verwendung, kann für die Bundesrepublik nicht bestätigt werden. Der Verbrauch von Sc ist äußerst gering. Zahlenwerte sind nicht bekannt.

Yttrium

Die Yttrium-Gehalte der untersuchten Schlämme lagen zwischen 1 ppm und 15 ppm in der Trockensubstanz. Lediglich im Falle einer Kläranlage, Ulm/Neu-Ulm, traten Y-Werte zwischen 95 ppm und 340 ppm auf. Die Gehalte aller anderen Schlämme können durch geologische Faktoren erklärt werden.

Eine Ursache für die hohen Konzentrationen in Ulm dürfte in der dortigen Fabrik für Farbfernsehröhren zu sehen sein. Die Zufuhr aus industriellen Quellen kann hier auf 150 - 200 kg Y/a geschätzt werden. Da die Gehalte der anderen analysierten Seltenen Erden (Ce, La, Nd) nicht höher sind als in anderen Schlämmen, ist eine Verwendung eines REO-Gemisches nicht anzunehmen. Die Beschichtung von Farbfernsehröhren ist eines der wenigen technischen Anwendungsgebiete für Yttrium. Die starke Zunahme der Y-Gehalte in den Monaten Oktober - Dezember 1975 könnte auf eine erhöhte Produktion in der Vorweihnachtszeit hinweisen.

Lanthan und Lanthaniden

In Stichproben zweier Kläranlagen konnte Lanthan in Konzentrationen festgestellt werden, die deutlich über dem Bodenmittel (2) von 30 ppm La liegen. Auf Grund der ebenfalls stark erhöhten Gehalte von Ca, Nd und Sm ist anzunehmen, das die Quelle dafür die technische Anwendung von Rare Earth Oxides (REO) ist. Dieses Gemisch von Seltenen Erden wird in der Bundesrepublik in einer Menge von 2 000 - 4 000 t/a für Katalysatoren, Flußmittel und Glasbearbeitung verwendet. Gerade die Anwendung als Glaspoliermittel läßt ein Auftreten im Abwasser erwarten.

In allen anderen Fällen können die Gehalte an Seltenen Erden in den Klärschlämmen größtenteils durch geologische Faktoren erklärt werden.

Die Elemente der 4. Nebengruppe des Periodensystems

Nur in Ausnahmefällen war eine industrielle Anreicherung von Elementen der 4. Nebengruppe festzustellen.

Titan

Die Gehalte an Ti waren in den Schlammproben aus jeweils der gleichen Kläranlage sehr konstant. Die Konzentrationen in den Schlämmen der verschiedenen Anlagen streuen in einem relativ kleinen Bereich von über 1 000 - 3 000 ppm. Ausnahmen bilden lediglich die Stichproben aus Kaufbeuren/Neugablonz und München 1973. Der extrem schwermetallreiche Schlamm von Kaufbeuren (siehe Cu, Ni, Zn) ist praktisch faulunfähig. Ein Vergleich der Gehalte in den Trockensubstanzen mit anderen Schlämmen muß daher berücksichtigen, daß der hohe Anteil an organischer Substanz die anorganischen Gehalte "verdünnt", denn im Normalfalle werden etwa 2/3 der im Frischschlamm enthaltenen organischen Bestandteile bei der Faulung als Gas abgeführt. Der niedrige Gehalt von 630 ppm Ti in der Trockensubstanz besagt hier also nicht, das im Abwasser beträchtlich

weniger Ti enthalten ist. Der extrem hohe Gehalt von 6 480 ppm Ti in der Stichprobe München 1973 kann auf eine industrielle Zufuhr hinweisen. Der Verbrauch von 58 000 t Ti/a für Farbstoffe in der Bundesrepublik läßt erwarten, daß aus dieser Quelle Ti in das Abwasser gelangt. Das hohe natürliche Vorkommen von Ti, das Bodenmittel beträgt 5 000 ppm (2), erfordert aber eine sehr große Einleitungsmenge, um den Gehalt im Klärschlamm spürbar zu erhöhen. Dies scheint im Allgemeinen nicht der Fall zu sein.

Zirkonium

Nur in einem Falle konnten eindeutige Anzeichen für eine industrielle Einleitung von Zr festgestellt werden. Die Zr-Konzentrationen im Schlamm von Hessisch-Lichtenau betrugen von März bis November 1975 im Mittel 825 ppm Zr, in einer Stichprobe vom April 1976 1 250 ppm Zr und nach der Produktionsumstellung des als Einleiters vermuteten Werkes für Schwertextilien in einer weiteren Stichprobe vom Mai 1976 nur noch 200 ppm Zr. Ein weiterer Anhaltspunkt für industrielle Einleitung in größerem Maße ergab sich daraus, daß beim Glühen der Proben mit hohen Zr-Gehalten schon bei einer Temperatur von 600°C ein großer Teil des Zr verloren ging. Es scheint sich hier um organische Zr-Verbindungen gehandelt zu haben, wie sie beim Imprägnieren von Schwergeweben verwendet werden. Eine Abschätzung der industriell zugeführten Menge an Zr ergibt ca. 0.1 t Zr/a; eine Zufuhr in dieser Größenordnung kann sich nur in den Schlämmen kleiner Anlagen stark bemerkbar machen.

Die Elemente der 5. Nebengruppe des Periodensystems

Die Metalle der 5. Nebengruppe (V, Nb und Ta) sind relativ selten und werden hauptsächlich als Stahlveredler verwendet. Eine deutliche Anreicherung in kommunalen Klärschlämmen konnte nur in einem Fall festgestellt werden.

Vanadium und Niob

Der Klärschlamm der Stadt Nürnberg wies die höchsten beobachteten V-Konzentrationen auf. Da die starken Nb-Anreicherungen im gleichen Schlamm eindeutig mit den V-Gehalten korrelieren, lag die Vermutung nahe, daß beide Elemente zu einem Teil aus der gleichen Quelle stammen. Die Nachforschung führte zu einer Firma, die diese Elemente aus Chromerzrückständen gewinnt. Auf Grund der freundlicherweise von dem Nb-verarbeitenden Betrieb zur Verfügung gestellten Produktionszahlen konnte eine gute Korrelation zwischen dem Gehalt an Nb im Klärschlamm der Stadt Nürnberg und den Produktionszahlen des Betriebes abgeleitet werden. Die Berechnung der Nb-Mengen im Klärschlamm konnte ferner aufzeigen, daß der Verlust des Werkes an Nb durch Abwässer mehrfach höher war als bisher angenommen. Insgesamt enthielt der Klärschlamm dieser Stadt etwa 0,6 t Nb/a, wovon 0,4 - 0,5 t Nb/a auf industrielle Einleitung zurückzuführen sind. Eine Erhöhung der V-Konzentration in der Asche von altölgefeuerten Verbrennungsanlagen gegenüber dem anorganischen Anteil des eingespeisten Schlammes konnte nicht festgestellt werden.

Die Elemente der 6. Nebengruppe des Periodensystems

Die physiologische Wirksamkeit von Cr, Mo und U ist hoch. Über Wolfram ist in dieser Hinsicht wenig bekannt. Cr wird besonders in der 6-wertigen Form als Schadelement angesehen, während Mo als essentielles Spurenelement gilt.

Chrom

Die Cr-Gehalte in den Schlämmen der einzelnen Städte sind sehr unterschiedlich. Die Konzentrationen reichen von 72 ppm bis 5 010 ppm Cr. Auch die Proben aus den über längere Zeit beobachteten Kläranlagen streuten breit. Der Mittelwert der Schlämme liegt mit 1 147 ppm Cr sehr hoch. Man kann annehmen, daß ca. 2 850 t Cr/a im Klärschlamm der Bundesrepublik anfallen. Aus Quellen wie Bodenpartikel, organischer Substanz und natürlicher Wasserfracht stammen etwa 70 t Cr/a; bei einer angenommenen Elimination von 60 % (12) ist also zu erwarten, daß etwa 4 600 t Cr/a aus industriellen und gewerblichen Quellen dem städtischen Abwasser zugeführt werden. Als solche kommen in erster Linie Galvanikbetriebe, Gerbereien sowie Farbanwendung in Betracht. Der Verbrauch von Cr für diese Sparten beträgt in der BRD ca. 80 000 t/a. Auch hier reicht der Abfluß von 5 % aus, um die Gehalte in den Klärschlämmen zu erklären.

Der größte Teil der Cr-Anwendung erfolgt in Form des 3-wertigen Chroms, gerade in den Sparten, die als Hauptquellen für das Cr im Abwasser angesehen werden müssen, ist sehr hoch. Im Allgemeinen besteht die Auflage, daß das in die Kanalisation eingeleitete Cr vorher reduziert werden muß. Durch Betriebsstörungen in industrie-eigenen Reduzierungsanlagen oder Fahrlässigkeit im Umgang mit Chrombädern kommt es jedoch immer wieder vor, daß das hochgiftige Cr^{6+} in das Abwasser gelangt. NIEMITZ (12) weist darauf hin, daß bei der Verwendung von Klärschlämmen in der Landwirtschaft Cr^{6+} eine starke bis mittelstarke Giftwirkung besitzt.

Molybdän

In den Schlümmen liegt Mo in Konzentrationen von weniger als 50 ppm vor. Höhere Anreicherungen wurden nur im biologischen Schlamm der Versuchsanlage Schweinfurt festgestellt. Deutlich unterscheiden sich die Gehalte in den Schlammaschen altölgefeuerter Verbrennungsanlagen von eingespeisten Klärschlümmen. Die enormen Anreicherungen (bis zu 1 000 ppm Mo) sind nur durch sehr hohe Gehalte in den Altölen zu erklären. Molybdänsulfid (MoS_2) wird Motorenölen häufig als Schmierhilfsmittel zugesetzt.

Die mittlere Konzentration in Klärschlümmen von 30,6 ppm Mo kann nur zu einem kleinen Teil auf natürliche Ursachen wie geologische Faktoren und Nahrungsmittel zurückgeführt werden. Diese verursachen maximal 1 t Mo/a im Schlamm der BRD, der insgesamt etwa 70 t Mo/a enthält. Für Chemikalien und Schmiermittel werden etwa 800 t Mo/a verwendet, wie sich aus den Angaben der Bundesanstalt für Bodenforschung errechnen läßt (6).

In den Korngrößenfraktionen $< 6\mu$ ist Mo deutlich gegenüber den Gesamtproben angereichert. In Schmiermitteln liegen die Partikelgrößen sicher unter dieser Grenze.

Wolfram

Bis auf eine Ausnahme, der Kläranlage Weidach, lagen die W-Gehalte unter 20 ppm. Der sehr schwermetallreiche Schlamm der Einzugsgebiete Weidach, Wolfratshausen und Geretsried wies Konzentrationen von 47 ppm bis 154 ppm auf. Die Quelle konnte nicht festgestellt werden. Da sich die Einleitung aber nur auf 32 kg W/a beläuft, ist klar, daß diese Menge nur in einer kleineren Kläranlage beträchtliche Konzentrationsanstiege hervorruft.

Im Klärschlamm der Stadt München würde sie nur eine Zunahme von ca. 2 ppm W bewirken.

Die Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems

Eine starke Anreicherung der Metalle dieser Gruppe (Mn, Tc, Re) konnte in kommunalen Klärschlämmen nicht festgestellt werden. Technetium als künstliches, radioaktives Zerfallsprodukt ist mit Sicherheit auszuschließen. Die von FURR et al. (8) bestimmten Re-Gehalte in kommunalen Klärschlämmen von 15 Städten der USA lagen zwischen 0.3 ppm und 0.98 ppm.

Mangan

Die Mangangehalte von 160 ppm bis 2 130 ppm in den hier untersuchten Schlämmen sind nicht höher als die Gehalte in Böden, die BOWEN (2) mit 100 ppm bis 4 000 ppm Mn angibt. Auch das Mittel der Klärschlämme von 624 ppm Mn liegt deutlich unter dem Bodenmittel von 850 ppm Mn.

Zwar beträgt der Gesamtverbrauch an Mn in der Bundesrepublik etwa 255 000 t Mn/a, aber für chemische Produkte und Batterien werden nur 15 000 t Mn/a angewendet. Auf Grund seiner großen natürlichen Häufigkeit ist daher eine spürbare Beeinflussung der Gehalte in den kommunalen Klärschlämmen durch industrielle Zufuhr nur in Einzelfällen zu erwarten. Der Schlamm der Stadt Nürnberg könnte auf Grund seiner stark schwankenden Mn-Gehalte zu diesen Ausnahmen zählen.

Die Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems

Eisen

Trotz des hohen industriellen Verbrauches konnte eine Anreicherung von Eisen in kommunalen Klärschlämmen nicht festgestellt werden. Der natürliche Level dieses häufigen Elementes liegt so hoch, daß die zusätzlichen Einleitungen nicht signifikant sichtbar werden.

Kobalt

Die Gehalte von 6 ppm bis 47 ppm Co stammen zum größten Teil aus natürlichen Quellen. Bei einem Mittel von 15 ppm Co im kommunalen Klärschlamm der Bundesrepublik sollten lediglich 15 bis 20 t aus industriellen Quellen zugeführt werden. Im Bereich Chemie werden rund 500 t Co/a verbraucht. Eine Abgabequote von 3 - 4 % an den Klärschlamm kann erwartet werden.

Die zur Bestimmung von Co herangezogenen Proben wurden nicht in der Scheibenschwingmühle aufbereitet, da festgestellt werden konnte, daß hierdurch eine Kontamination der Probe in mehrfacher Höhe des wirklichen Gehaltes an Co erfolgte. Das Auskleidungsmaterial der Mühle, das als Hauptbestandteil Wolframcarbide enthält, gibt Kobalt ab. Mahlversuche mit reinem Quarzsand bestätigten dies.

Nickel

Die Ni-Gehalte in den Klärschlämmen sind sehr unterschiedlich. In den Schlämmen der biologischen Pilotanlage Schweinfurt ist Ni gegenüber dem mechanischen Schlamm etwa um den Faktor 4 angereichert. Dies bestätigt die allgemein in der Literatur festgestellte hohe physiologische Wirksamkeit von Nickel und führt zu der Annahme, daß der größte Teil des Ni im Abwasser in gelöster Form vorliegt. Übereinstimmend ist jedoch bei den kommunalen Klärschlämmen mit überdurchschnittlichen Ni-Konzentrationen

eine starke Zunahme der Gehalte in den Monaten Oktober/November 1975 festzustellen. Eine Erklärung dafür könnte die verstärkte Produktion der Galvanikindustrie nach den Ferienmonaten sein. Nur ein kleiner Teil des Ni-Gehaltes in Klärschlämmen kann auf natürliche Ursachen zurückgeführt werden. Ferner ist zu beachten, daß die Rückhaltequote in den Kläranlagen äußerst gering zu sein scheint. Sie wird mit 10 % (9) oder 20 % (12) angegeben. Demnach muß angenommen werden, daß dem städtischen Abwasser eine 5 bis 10-mal höhere Ni-Menge zugeführt wird, als im Klärschlamm auftritt: Der in der Bundesrepublik anfallende Klärschlamm enthält ca. 800 t Ni/a. Lediglich 6 000 t Ni/a werden für Galvanik verwendet. Da das im Abwasser enthaltene Nickel in Höhe von 4 000 - 8 000 t/a unmöglich nur aus der Galvanik stammen kann, muß eine weitere Quelle existieren. Die Abnutzung von Edelmetallen, die auch im Haushalt eine große Rolle spielen, kommt vielleicht hierfür in Frage.

Die Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems

Strontium

Die Gehalte in der Trockensubstanz der untersuchten Klärschlämme lagen zwischen 100 und 525 ppm Sr. Die Konzentrationen veränderten sich bei den Schlämmen der einzelnen Anlagen während des Untersuchungszeitraumes von 7 Monaten nur wenig. Auffallend ist, daß bei allen Anlagen im Monat August 1975 eine leichte Erhöhung der Sr-Gehalte festgestellt wurde. Ursache hierfür könnten meteorologische Vorgänge sein, z. B. Veränderung der Niederschlagsmenge oder der Durchschnittstemperatur des Abwassers. Auch könnte eine geringere Industrieproduktion während der Ferienmonate dazu führen, daß die nichtindustriellen Anteile des Abwassers in dieser Zeit stärker ins Gewicht fallen.

Die Anwendungsbereiche von Strontium, insbesondere Zinkelektrolyse, Farben und Pyrotechnik, lassen zwar vermuten, daß eine Belastung des Abwassers erfolgt, aber der Jahresverbrauch von ca. 700 t Sr/a in der Bundesrepublik liegt zu niedrig, um einen stärkeren Einfluß auf den Gehalt in Klärschlämmen auszuüben.

Als Quellen für den Sr-Gehalt sind Bodenpartikel, organische Substanz und natürliche Wasserfracht anzusehen.

Barium

Die Ba-Gehalte in den Schlämmen der einzelnen Kläranlagen sind sehr unterschiedlich. Die Konzentrationen nehmen im Allgemeinen mit der Größe der Städte zu. Eine Ausnahme bildet hierbei Landshut. Der extrem hohe Gehalt von 9 180 ppm Ba in der Trockensubstanz der Stichprobe aus dieser Stadt kann durch die Tatsache erklärt werden, daß in Landshut bedeutende Farbenfabriken ansässig sind. Eine Ursache für den konstant hohen Ba-Gehalt im Schlamm größerer Städte ist neben dem Verbrauch von Farben auch in der Abnützung von Kfz-Reifen zu sehen. In den USA werden 3 % des Ba-Verbrauches für Farben und 2 % als Füllmittel für Gummiprodukte verwendet (11). Der Anteil für Bohrungen von 77 % in den USA ist in Deutschland sicher wesentlich niedriger. Durch medizinische Anwendungen, z. B. Röntgenkontrastmittel, gelangt Ba ebenfalls in das Abwasser, jedoch ist die Menge in diesem Zusammenhang unbedeutend.

Der mittlere Gehalt in Klärschlämmen von 2 560 ppm Ba kann nur zu einem geringen Teil aus nichttechnischen Quellen erklärt werden. Natürliche Wasserfracht, Bodenpartikel und organische Substanz können im Durchschnitt nur eine Konzentration von 400 - 500 ppm Ba im Schlamm verursachen. Über 2 000 ppm oder, umgerechnet auf die Bundesrepublik, 5 000 t Ba/a stammen aus technischen Anwendungen. Der Verbrauch von 400 000 t Ba/a (11) ist groß genug, um diese Berechnung zu stützen.

Die Klärung des Verhaltens von Ba-Verbindungen in Schlammverbrennungsanlagen scheint wichtig, da z. B. Bariumsulfat durch Reduktionsmittel und Salzsäure bei höheren Temperaturen in das leichtlösliche und hochgiftige BaCl_2 umgesetzt werden kann. Diese Bedingungen können in Anlagen zur Verbrennung kommunaler Klärschlämme durchaus vorliegen, insbesondere, wenn durch gemeinsame Schlamm- und Müllverbrennung große Mengen an HCl entstehen.

Die Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems

Die beiden schwersten Elemente dieser Gruppe, Sn und Pb, sind in den Klärschlämmen sehr stark angereichert. Da sie zudem auf Pflanzen hochtoxisch wirken, kommt ihnen eine besondere Bedeutung zu.

Zinn

Die Gehalte in den untersuchten Schlämmen liegen mit 37 bis 680 ppm Sn weit über dem Mittelwert von Böden, der nach BOWEN (2) 10 ppm Sn beträgt. Als Quelle für diese hohen Konzentrationen kommt in erster Linie die industrielle Verwendung in Betracht. Über 7 000 t Sn/a werden in der BRD für die Herstellung von Weißblech verbraucht. Angaben über das in Form von konsumfertigen Konserven importierte Sn sind nicht bekannt. Der Gehalt von etwa 800 t Sn/a im Klärschlamm ist jedoch kaum durch die Ablösung der Zinnschicht von Konservendosen gänzlich erklärbar. Auch Verluste bei der Galvanik selbst müssen in Betracht gezogen werden.

Die hohen Konzentrationen dieses teuren Metalles in einigen Schlämmen sollten im Hinblick auf ein eventuelles Recycling nicht unberücksichtigt bleiben.

Blei

Die Bleigehalte nehmen mit der Kläranlagengröße deutlich zu. Die hohen Gehalte im Schlamm von München sind nicht allein durch das im Benzin enthaltene Blei erklärbar. Eine zusätzliche Quelle könnte hier die große bleiverarbeitende Industrie darstellen.

Für die insgesamt rund 8 800 t Pb, die jährlich im Klärschlamm in der Bundesrepublik anfielen, dürften die Antiklopfmittel die hauptsächliche Quelle darstellen. Jährlich 9 400 t Pb wurden vor der letzten Reduzierung des Bleigehaltes im Benzin (Januar 1976) durch Kraftfahrzeuge freigesetzt. (3) Andere denkbare Formen der Einleitung sind neben Fabrikationsprozessen die Korrosion von Bleirohren und die Abnutzung von Mennige und Drucklettern.

Es ist zu erwarten, daß auf Grund verschiedener Umweltschutzmaßnahmen der Bleigehalt in den Klärschlämmen zurückgehen wird.

Die Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems

Die Bedeutung von N und P in kommunalen Klärschlämmen wird häufig diskutiert. Auch das Arsen hat einige Beachtung gefunden. Über Antimon und Wismut in diesem Zusammenhang äußerst wenig bekannt.

Antimon

Der Verbrauch von ca. 3 500 t Sb/a für Farben und Pigmente in der Bundesrepublik läßt vermuten, daß dieses seltene und wahrscheinlich auch toxische Element in größeren Mengen in die Biosphäre gelangt.

Daß zumindest in einzelnen Klärschlämmen eine industriell verursachte Anreicherung von Sb vorliegt, kann im Fall der Stadt Hessisch-Lichtenau belegt werden. Der Schlamm dieser Stadt wurde analysiert, da eine Re-kultivierungsfläche mit ca. 80 t Trockensubstanz gedüngt wurde. Der Gehalt in diesem Schlamm, der den größten Teil der bei der Abwasserreinigung von März bis November 1975 anfallenden Klärschlamm darstellt, betrug 3 250 ppm Sb. Eine weitere Stichprobe vom April 1976 enthielt 5 750 ppm Sb. Der als Einleiter vermutete Betrieb stellte nach einer Aussprache des Verfassers mit der Direktion die Sb-Verwendung ein. Die Stichprobe vom Mai 1976 enthielt daraufhin nur noch 810 ppm Sb. Ebenso wie Zr wurde Sb zur flammenhemmenden Imprägnierung von Schwertextilien angewandt. Die im Laufe eines Jahres im Klärschlamm angesammelte Menge von 0,3 - 0,5 t Sb beträgt etwa ein Drittel des nach Angaben der Firma verbrauchten Sb.

Im Falle dieses hochbelasteten Schlammes bestand die Möglichkeit, zu prüfen, ob während der Lagerung auf dem Versuchsfeld vom Aufbringen (März bis November 1975) bis zum April 1976 bereits meßbare Mengen an Schwermetallen abgeführt wurden. Dazu wurde nicht in den Boden eingearbeiteter Klärschlamm von der Oberfläche abgetragen und analysiert. Daß die auf Trockensubstanz bezogenen Werte der Schwermetallkonzentrationen (Tabelle 25) in der Probe KS He-Li-II teilweise höher liegen als im ursprünglichen Schlamm (Probe KS He-Li-I), ist folgendermaßen zu erklären:

Ein Teil der organischen Substanz des Klärschlammes, der bei der Probe KS He-Li-I noch 51,5 % betrug, ist während der Lagerungszeit abgebaut worden. Der Anteil an organischer Substanz in der Probe KS He-Li-II beläuft sich nur noch auf 39,2 %. Um daher die Schwermetallgehalte der Proben untereinander vergleichbar zu machen, wird eine gute Annäherung dadurch erreicht, daß die Schwermetallgehalte beider Proben auf die jeweiligen Glührückstände bezogen werden und diese Konzentrationen gegenübergestellt werden. Diese Betrachtungsweise vernachlässigt jedoch, daß möglicherweise auch größere Mengen anorganischer Schlammbestandteile wie z. B. Ca-Verbindungen abgeführt wurden. Der Vergleich kann daher lediglich Tendenzen aufweisen und darf nicht als absoluter Zahlenwert aufgefaßt werden. Die Relationen der Löslichkeiten der zugeführten Schwermetalle bleiben jedoch erhalten.

Tabelle 25

Gegenüberstellung der Schwermetallkonzentrationen im Klärschlamm vor und 8 Monate nach dem Aufbringen auf ein Versuchsfeld

	Konzentration vorher (Probe KS He-Li-I)		Konzentration nachher (Probe KS He-Li-II)		Veränderung im GR
	bezogen auf TS	bezogen auf GR	bezogen auf TS	bezogen auf GR	
	ppm	ppm	ppm	ppm	
Ag	10	21	12	20	- 5 %
Ba	1 250	2 580	1 250	2 056	- 20 %
Cr	960	1 980	830	1 365	- 31 %
Fe	24 000	49 500	29 600	48 685	- 2 %
Mn	960	1 980	790	1 300	- 34 %
Pb	270	557	335	551	- 1 %
Sb	3 250	6 700	4 100	6 743	+ 0,6 %
Sr	185	381	220	362	- 5 %
Zn	1 350	2 785	1 100	1 810	- 37 %
Zr	825	1 700	890	1 464	- 14 %

Die Interpretation der Tabelle 25 ergibt, das von Cr, Mn und Zn rund 1/3 der aufgebrachten Menge aus dem Klärschlamm weggeführt wurde. Von Ba und Zr wurden geringere Anteile mobilisiert. Eine Wanderung von Ag, Fe, Pb, Sb und Sr kann mit dieser Methode nicht bestätigt werden, da Fehlbeträge von weniger als 5 % innerhalb des Analysefehlers liegen.

Im Anschluß an die Schlemmanalysen wurden zusammen mit anderen Autoren Untersuchungen über die Pflanzenverfügbarkeit von Antimon durchgeführt (VARDAKIS, F., HAMPP, E. und KOLLMANN, H. (25)).

Dabei wurde festgestellt, daß der Sb-Gehalt in Pflanzen auf antimonreichem Substrat ungewöhnlich hoch ist. Es gibt Anzeichen für eine lineare Abhängigkeit des Sb-Gehaltes in Pflanzen von der Sb-Konzentration im Substrat.

Wismut

Eine Betrachtung der Verbrauchsaufteilung von Wismut legt nahe, diesem Element eine besondere Bedeutung im kommunalen Klärschlamm beizumessen. Von den 3 814 t Bi, die im Jahre 1970 weltweit gefördert wurden, gingen ca. 50 % in die Arzneimittel- und Kosmetikproduktion (11). In der Pharmazie wird Bi für Magentabletten und Hämorrhoidalzäpfchen verwendet, in der Kosmetikindustrie für Lidschatten, Lippenstifte, Puder, Haarspray und Nagellack. Es ist einsichtig, daß diese Materialien nach dem Gebrauch zum Überwiegenden Teil in das Abwasser gelangen. In der Bundesrepublik beträgt der Jahresverbrauch ca. 360 t Bi/a, davon 64 % für Arzneimittel und Kosmetika (11). In dieser Aufstellung ist der Import fertiger Waren nicht eingeschlossen.

Die pharmazeutische Anwendung von Bi scheint im Vergleich zur kosmetischen in der Bundesrepublik keine große Bedeutung zu haben. Eine Recherche über den Verkauf von Bi-haltigen Präparaten in den Apotheken einer Stadt von 55 000 Einwohnern (Landshut) erbrachte, daß im Laufe des Jahres 1973 nur 500 g Bi in dieser Form umgesetzt wurden. Eine Extrapolation auf die Bundesrepublik ergibt eine Menge von rund 0,5 t Bi in den verkauften Arzneimitteln.

Auf Grund des Mittelwertes von 80 ppm Bi kann der Gehalt in den Klärschlämmen der BRD auf 175 t Bi/a geschätzt werden. Die Klärschlämme stellen damit einen beachtlichen Faktor bei einer regional begrenzten geochemischen Bilanz dieses seltenen Elementes dar.

Tabelle 26: Für die Emissionsspektralanalyse verwendete Nachweis-
linien.

Ag I	3280,68 Å			
Ba I	3071,58 Å	und	Ba II	4554,03 Å
Bi I	3067,72 Å			
Cd I	3261,06 Å			
Ce II	4562,36 Å			
Co I	3044,00 Å			
Cr I	3014,92 Å	und	Cr I	4254,35 Å
Cu I	3036,10 Å	und	Cu I	3273,96 Å
Ga I	2943,64 Å			
Ge I	3039,06 Å			
In	3256,09 Å			
La II	4333,74 Å			
Mn I	2798,27 Å	und	Mn I	3044,57 Å
Mo I	3132,59 Å	und	Mo I	3193,97 Å
Nb I	3094,18 Å	und	Nb	3194,98 Å
Nd I	4303,58 Å			
Ni I	3050,82 Å			
Pb I	2802,00 Å	und	Pb I	2833,06 Å
Sb I	2598,05 Å			
Sc I	3273,62 Å	und	Sc II	4246,83 Å
Sm II	4280,78 Å			
Sn I	2429,49 Å	und	Sn I	3034,12 Å
Sr I	4607,33 Å			
Ta I	2850,98 Å			
Ti I	3186,45 Å			
Tl I	2767,87 Å			
V I	3183,41 Å	und	V I	3185,40 Å
W I	2946,98 Å			
Y II	3216,69 Å	und	Y II	3242,28 Å
Zn I	3282,33 Å	und	Zn I	3302,59 Å
Zr II	3279,26 Å			

Gehalte in Testmischungen in ppm bzw. %

El	Verbindung	TKo-01	TKo-02	TKo-03	TKo-11	TKo-21	TKo-12	TKo-22	TKo-13	TKo-23	TKo-14	TKo-24
Ag	Ag ₂ O	1290	430	108	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	Ag ₂ S	-	-	-	5000	1500	500	150	50	15	5	1,5
Al	Al ₂ O ₃	10,32%	3,44%	8600	3650	3,78%	2,74%	5,78%	2,97%	5,98%	3,00%	6,00%
As	As ₂ S ₃	-	-	-	500	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
Ba	BaCrO ₄	2,58%	8600	2150	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	BaSO ₄	-	-	-	5,00%	1,50%	5000	1500	500	150	50	15
Be	BeO	-	-	-	200	60	20	6	2	0,6	0,2	0,06
Bi	Bi ₂ O ₃	-	-	-	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
Ca	CaCO ₃	1,29%	27,12%	6,78%	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	CaO	-	-	-	2,43%	6,30%	18,24%	9,63%	19,82%	9,96%	19,98%	10,00%
Cd	CdO	2580	860	215	2500	750	250	75	25	7,5	2,5	0,75
Ce	CeO ₂	-	-	-	2000	600	200	60	20	6	2	0,6
Co	Co ₃ O ₄	650	220	55	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	Co ₂ O ₃	-	-	-	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
Cr	BaCrO ₄	9970	3300	830	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	Cr ₂ O ₃	-	-	-	2,50%	7500	2500	750	250	75	25	7,5
Cu	CuO	2,58%	8600	2150	5,00%	1,50%	5000	1500	500	150	50	15
Fe	Fe ₂ O ₃	6,45%	2,15%	5380	2430	2,52%	1,82%	3,85%	1,98%	3,99%	2,00%	4,00%
Ga	Ga ₂ O ₃	-	-	-	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
Ge	GeO ₂	-	-	-	490	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15

Gehalte in Testmischungen in ppm bzw. %

El	Verbindung	TKo-01	TKo-02	TKo-03	TKo-11	TKo-21	TKo-12	TKo-22	TKo-13	TKo-23	TKo-14	TKo-24
Hg	HgS	-	-	-	500	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
In	In ₂ O ₃	-	-	-	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
K	KCl	-	-	-	1200	1,26%	9100	1,93%	9900	2,00%	1,00%	2,00%
La	La ₂ O ₃	650	220	55	2000	600	200	60	20	6	2	0,6
Mg	MgO	3,87%	1,29%	3200	2400	2,52%	1,82%	3,85%	1,98%	3,99%	2,00%	4,00%
Mn	MnO ₂	2600	860	220	2,00%	6000	2000	600	200	60	20	6
Mo	MoS ₂	-	-	-	460	140	46	14	4,5	1,5	0,45	0,15
Na	NaCl	-	-	-	10,00%	6,00%	1,00%	6000	1000	600	100	60
Nb	Nb ₂ O ₅	-	-	-	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
Nd	Nd ₂ O ₃	-	-	-	2000	600	200	60	20	6	2	0,6
Ni	NiSO ₄ ·xH ₂ O	7600	2500	640	-	1500	500	150	-	15	5	1,5
Pb	PbO	2,58%	8600	2200	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	PbO ₂	-	-	-	5,00%	1,50%	5000	1500	500	150	50	15
Sb	Sb ₂ O ₃	-	-	-	490	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
Sc	Sc ₂ O ₃	-	-	-	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
Se	SeO ₂	-	-	-	490	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
Si	SiO ₂	19,70%	6,35%	36,73%	3,46%	17,23%	24,85%	26,33%	26,99%	27,24%	27,21%	27,34%
Sm	Sm ₂ O ₃	-	-	-	540	160	55	16	5	1,5	0,5	0,15

Gehalte in Testmischungen in ppm bzw %

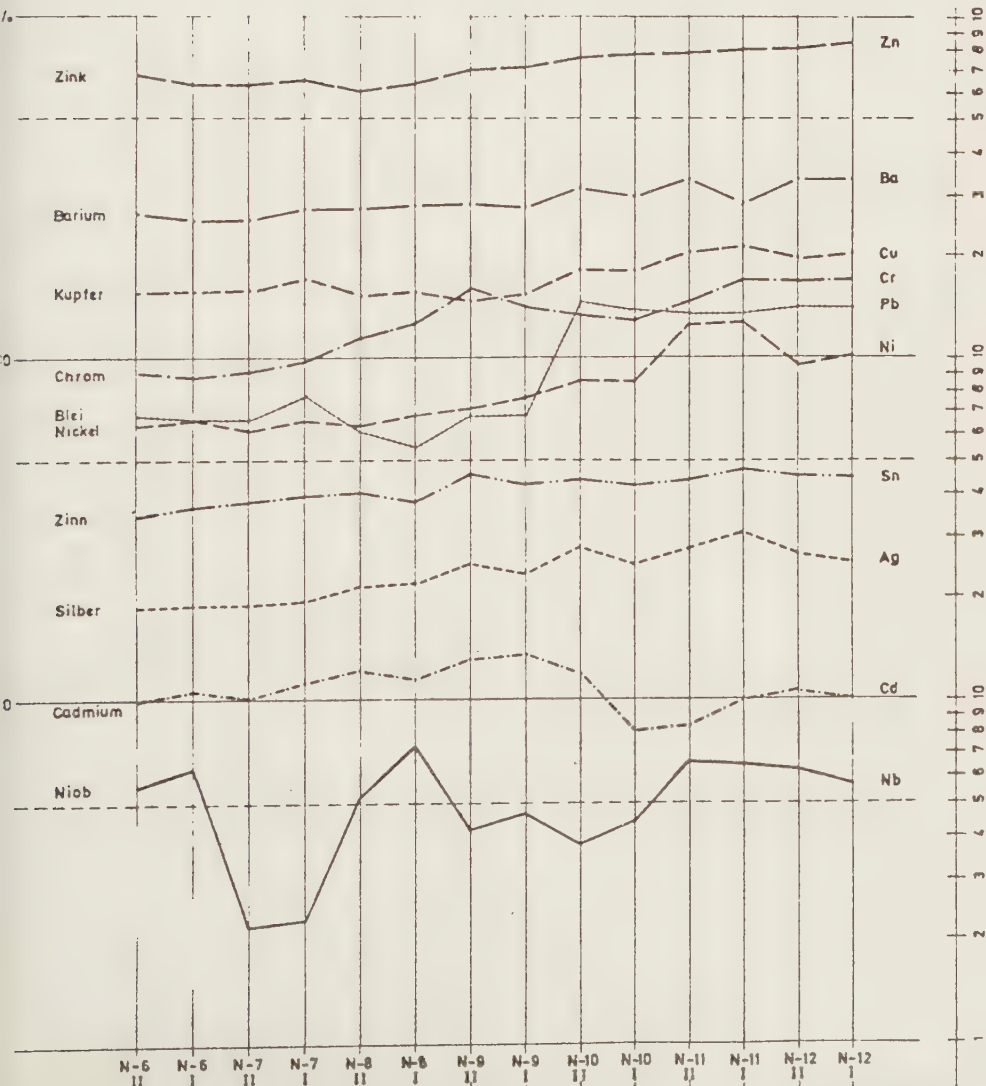
El	Verbindung	TKo-01	TKo-02	TKo-03	TKo-11	TKo-21	TKo-12	TKo-22	TKo-13	TKo-23	TKo-14	TKo-24
Sn	SnO ₂	2600	860	220	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	SnS	-	-	-	5000	1500	500	150	50	15	5	1,5
Ta	Ta ₂ O ₅	-	-	-	500	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
Th	ThO ₂	-	-	-	600	180	60	18	6	1,8	0,6	0,2
Ti	TiO ₂	1,29%	4300	1100	10,00%	6,00%	1,00%	6000	1000	600	100	60
Tl	Tl ₂ S ₃	-	-	-	490	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
V	V ₂ O ₅	645	220	55	1000	300	100	30	10	3	1	0,3
W	WO ₃	-	-	-	500	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
Y	Y ₂ O ₃	-	-	-	490	150	50	15	5	1,5	0,5	0,15
Zn	ZnO	1,29%	4300	1100	5,00%	1,50%	5000	1500	500	150	50	15
Zr	ZrO ₂	-	-	-	5000	1500	500	150	50	15	5	1,5
Cl	NaCl+KCl	-	-	-	15,53%	10,39%	2,37%	2,68%	1,05%	1,91%	9200	1,82%
S	Sulfide + Sulfate	4140	1400	320	1,42%	4300	1400	430	140	45	15	5

Fe-Gehalt als Fe₂O₃ :

9,23%	3,08%	0,77%	0,35%	3,60%	2,60%	5,51%	2,83%	5,71%	2,86%	5,72%
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Schwermetallgehalte in der Trockensubstanz des Klärschlammes der Stadt **NÜRNBERG** vom Juni bis Dezember 1975

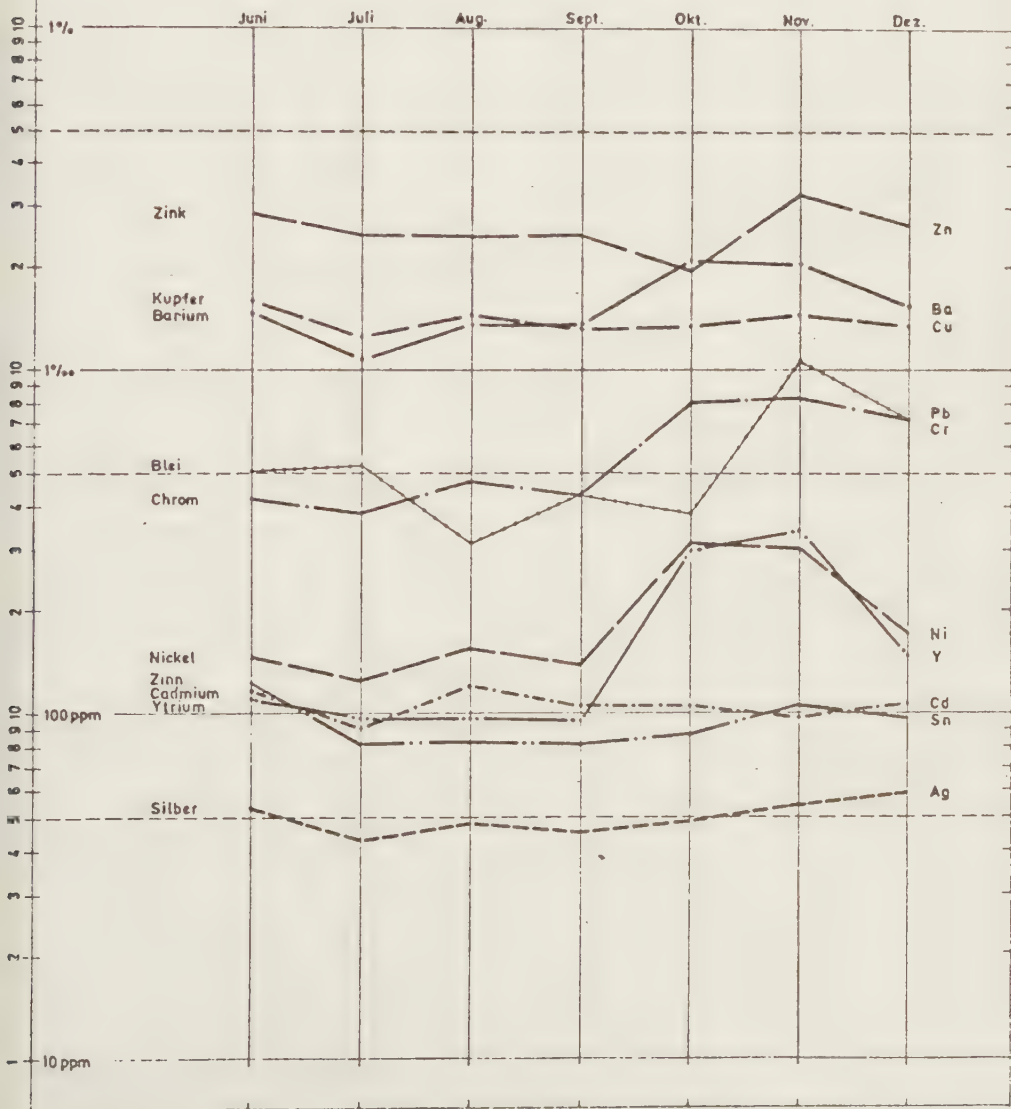


Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Kläranlage ULM

vom Juni bis Dezember 1975

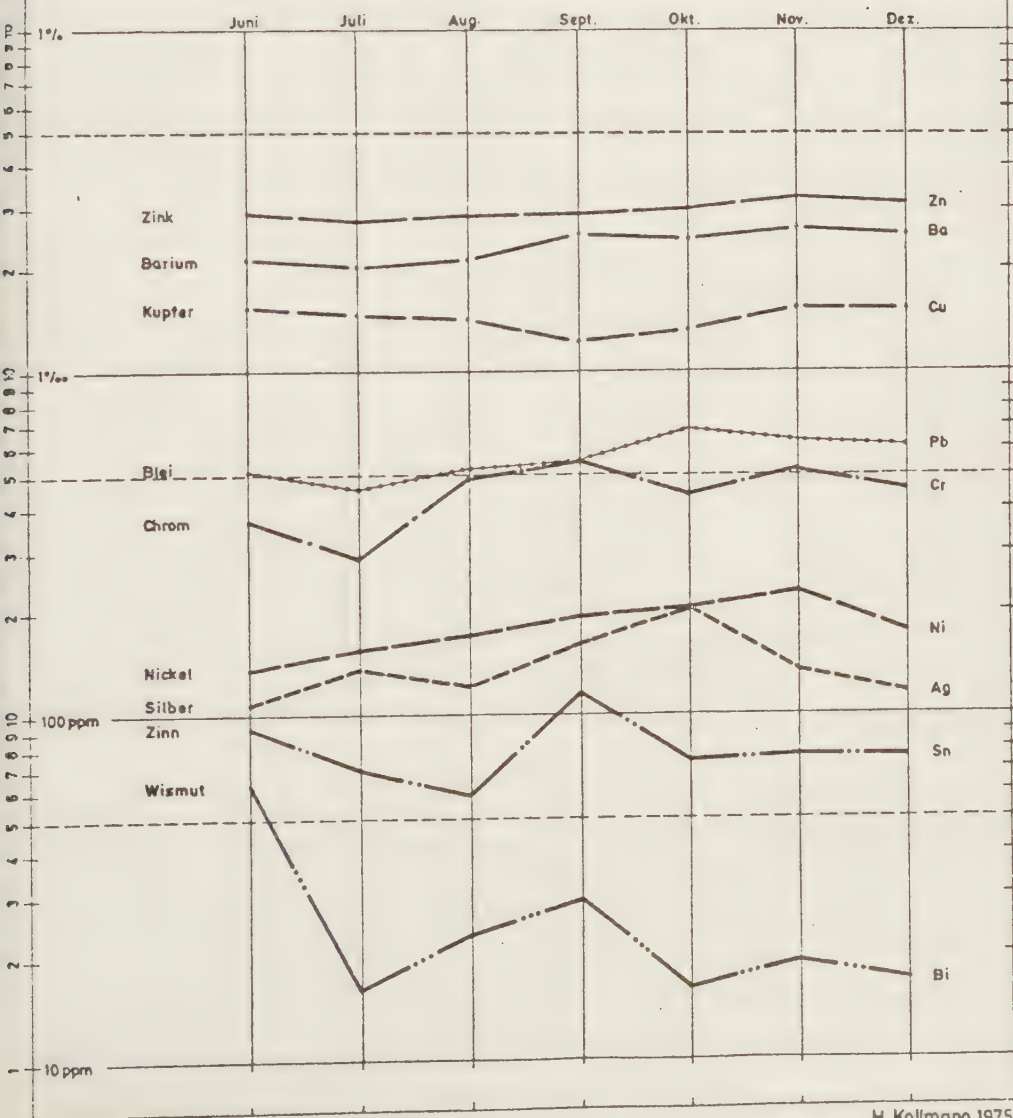


Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

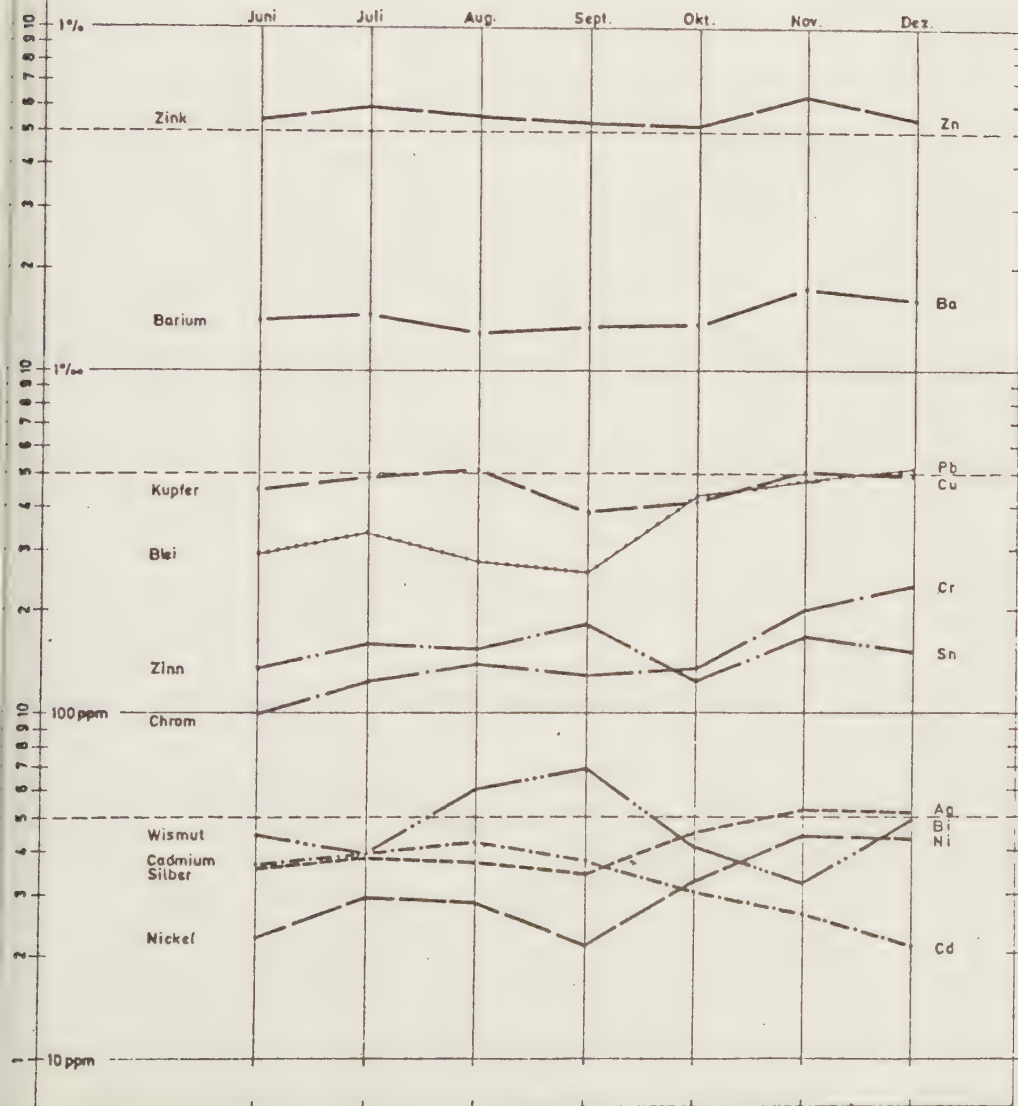
der Kläranlage SCHWEINFURT

vom Juni bis Dezember 1975



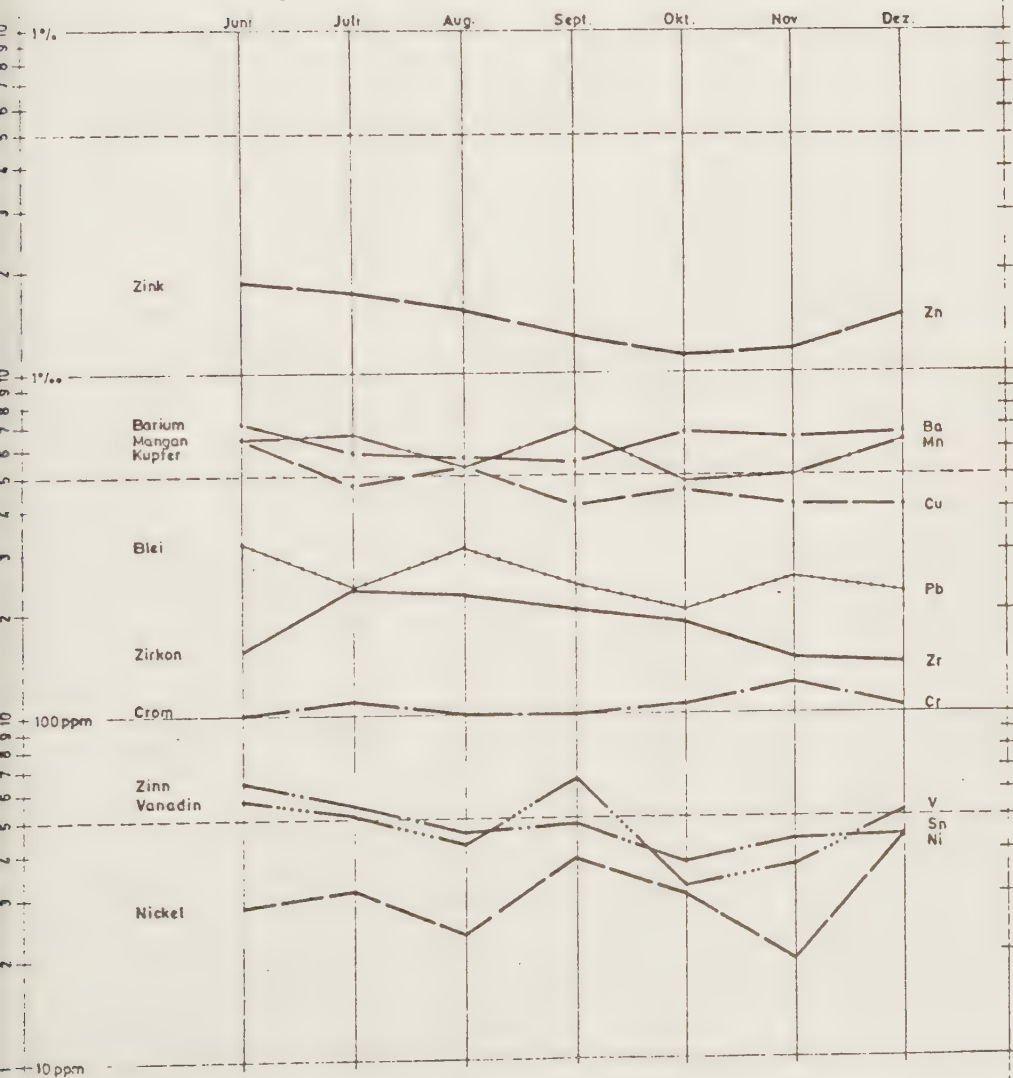
Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes
der Kläranlage GEISELBULLACH
vom Juni bis Dezember 1975



Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes
der Kläranlage GROSSOSTHEIM
vom Juni bis Dezember 1975

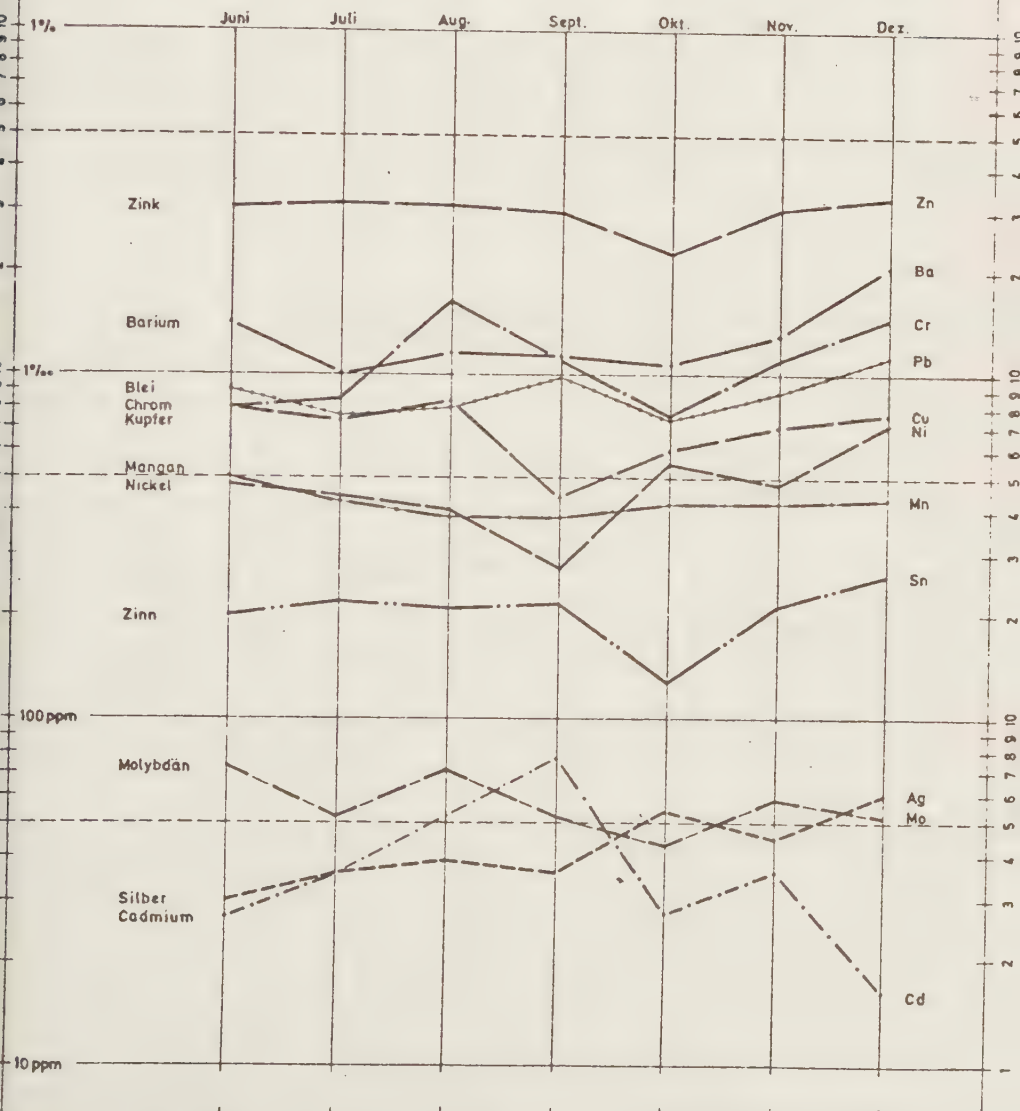


Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

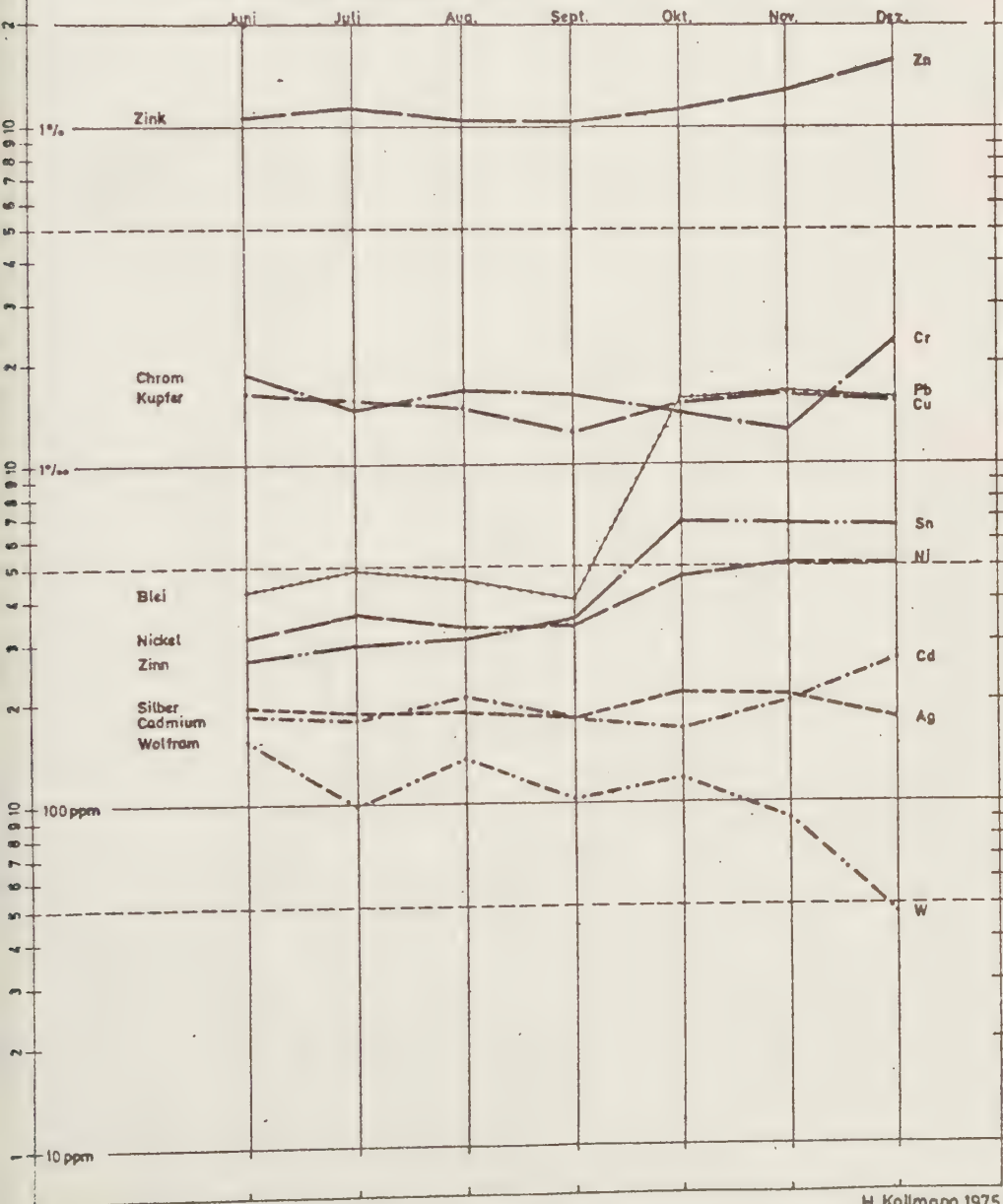
der Kläranlage MARKTOBERDORF

vom Juni bis Dezember 1975



Schwermetallgehalte

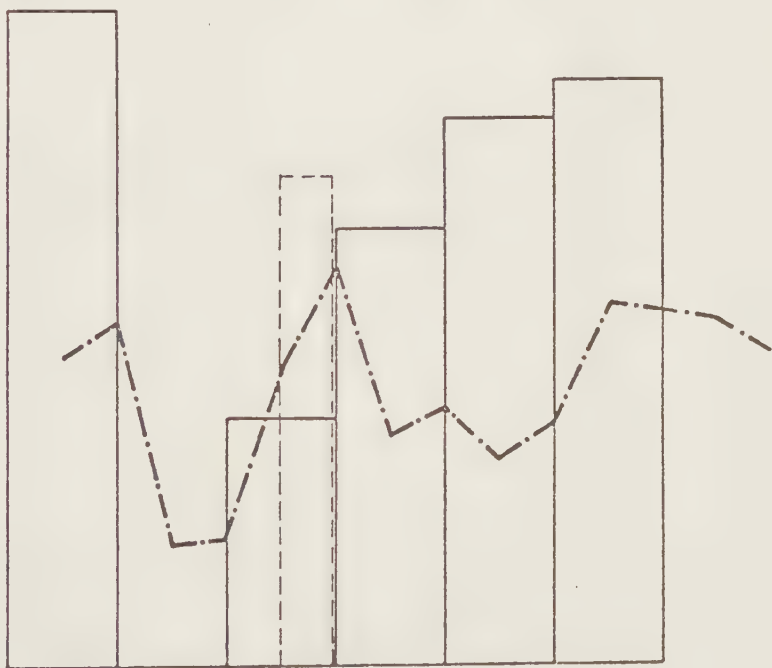
in der Trockensubstanz des Klärschlammes
der Kläranlage WEIDACH
vom Juni bis Dezember 1975



KORRELATION der Niobgehalte im Klärschlamm der Stadt Nürnberg mit der Niobproduktion eines einleitenden Betriebes

Niobproduktion

Monat	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober
Menge in t	12.0	6.0	4.5	8.0	10.0	10.7



Niobgehalt i. Klärschlamm

Monat	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Dezember
ppm	56 63	22 23	53 73	42 47	38 44	66 65	63 57

H. Kollmann 1975

Relativierung der

Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Stadt HESSISCH-LICHTENAU

(bezogen auf den Mittelwert der kommunalen Klärschlämme i. d. BRD)

(Probe KS-He-Li-I)

----- Grenzwert für Verwendung im Landbau
(nach DE HAAN)

Mittelwert = 1

für

Ba =	2560 ppm
Cr =	1147 ppm
Cu =	1213 ppm
Fe =	21800 ppm
Mn =	624 ppm
Ni =	313 ppm
Sb =	18 ppm
Sr =	269 ppm
Zn =	4727 ppm
Zr =	124 ppm

H. Kollmann 1976

Absoluter Gehalt (ppm):

Ba. 1250 Cr. 960 Cu. 290 Fe. 24.000 Mn. 960 Ni. 70 Sb. 3250 Sr. 185 Zn. 1350 Zr. 825

1000

1000

Relativierung der

Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Stadt HESSISCH-LICHTENAU

(bezogen auf den Mittelwert der kommunalen Klärschlämme i. d. BRD)

(Probe KS-He-Li-III)

Grenzwert für Verwendung im Landbau
(nach DE HAAN)

Mittelwert = 1

für

Ba = 2560 ppm

Cr = 1147 ppm

Cu = 1213 ppm

Fe = 21800 ppm

Mn = 624 ppm

Ni = 313 ppm

Sb = 18 ppm

Sr = 269 ppm

Zn = 4727 ppm

Zr = 124 ppm

H. Kollmann 1976

Ba Cr Cu Fe Mn Ni Sb Sr Zn Zr

Absoluter Gehalt (ppm):

700

690

2600

19500

680

65

5750

150

1420

1250

1000

1000

Relativierung der

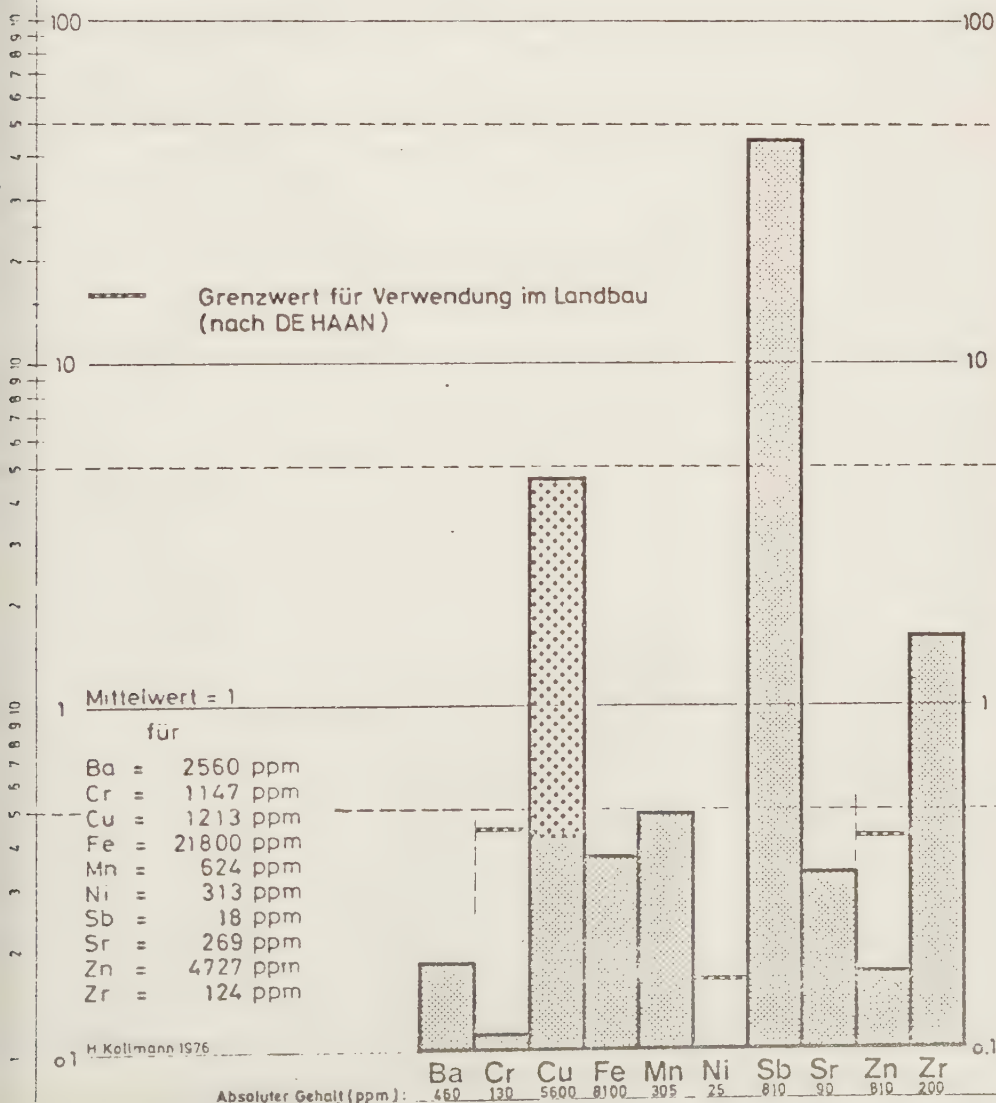
Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Stadt HESSISCH - LICHTENAU

(bezogen auf den Mittelwert der kommunalen Klärschlämme i.d.BRD)

(Probe KS-He-Li-IV)



1000

1000

Relativierung der

Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Stadt ESCHWEGE

(bezogen auf den Mittelwert der kommunalen Klärschlämme i. d. BRD)

(Probe KS-ESW)

----- Grenzwert für Verwendung im Landbau
(nach DE HAAN)

Mittelwert = 1

für

Ba = 2560 ppm

Cr = 1147 ppm

Cu = 1213 ppm

Fe = 21800 ppm

Mn = 624 ppm

Ni = 313 ppm

Sn = 296 ppm

Sr = 269 ppm

Zn = 4727 ppm

Zr = 124 ppm

H. Kollmann 1976

Absoluter Gehalt (ppm):

Ba 1800 Cr 700 Cu 480 Fe 11800 Mn 1110 Ni 25 Sn 50 Sr 450 Zn 2200 Zr 150

Relativierung der

Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Stadt HANNOVERSCH MÜNDE

(bezogen auf den Mittelwert der kommunalen Klärschlämme in der BRD)

(Probe KS-Ha-Mü)

----- Grenzwert für Verwendung im Landbau
(nach DE HAAN)

1 Mittelwert = 1
für

Ba =	2560 ppm
Cr =	1147 ppm
Cu =	1213 ppm
Fe =	21800 ppm
Mn =	624 ppm
Ni =	313 ppm
Sn =	296 ppm
Sr =	269 ppm
Zn =	4727 ppm
Zr =	124 ppm

0.1 H Kollmann 1976

Absoluter Gehalt (ppm): Ba 1200 Cr 120 Cu 2950 Fe 17000 Mn 540 Ni < 100 Sn 130 Sr 240 Zn 4150 Zr 180

Relativierung der

Schwermetallgehalte

in der Trockensubstanz des Klärschlammes

der Stadt WITZENHAUSEN

(bezogen auf den Mittelwert der kommunalen Klärschlämme i.d.BRD)

(Probe KS-WIZ)

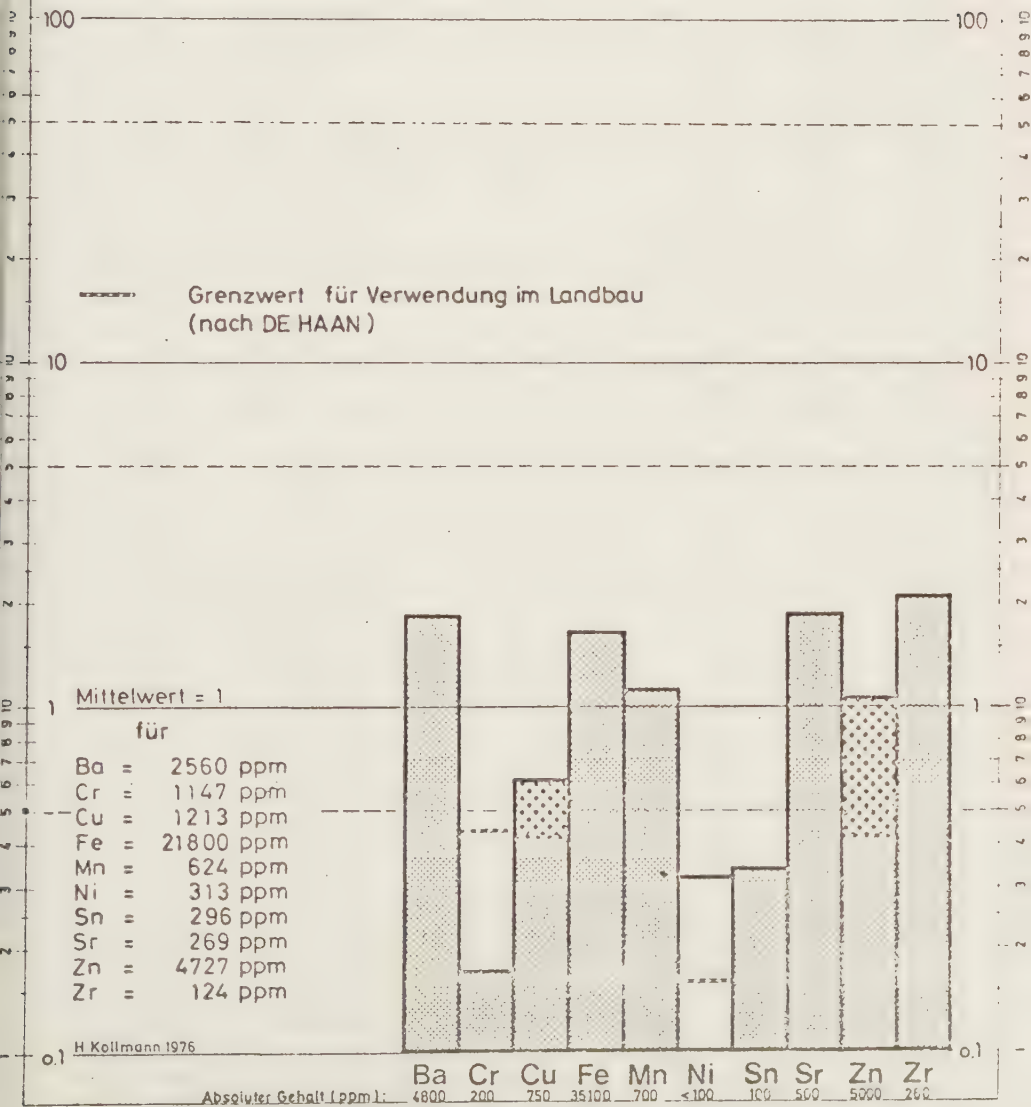


Tabelle 26

Vergleich der Streubreiten und Mittelwerte von Elementkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen

KOLLMANN (1976) (diese Arbeit)				FURR et al. (1976) 16 Städte der USA			
Streubreite		Mittelwert		Streubreite			
Ag	4 -	575	219	k. A.			Ag
Al	16 000 - 28 000	22 400		8 100 -	51 200		Al
As	n. b.	n. b.		3,0 -	30,0		As
Au	0,4 -	5		0,21 -	7,00		Au
B	30 -	140	76	16 -	90		B
Ba	550 -	9 180	2 560	272 -	1 066		Ba
Ba	n. b.	n. b.		< 4 -	15		Be
Bi	< 9 -	155	80	0,03 -	55,8		Bi
Br	n. b.	n. b.		13,7 -	165		Br
Ca	n. b.	n. b.		7 700 -	110 640		Ca
Cd	< 12 -	1 175	140	6,8 -	443,7		Cd
Ce	< 20 -	415	k. A.	12,4 -	272		Ce
Cl	k. A.		k. A.	500 -	10 200		Cl
Co	< 6 -	47	15	3,7 -	17,6		Co
Cr	72 -	5 010	1 147	169 -	14 000		Cr
Cs	n. b.	n. b.		0,45 -	2,9		Cs
Cu	190 -	13 500	1 213	458 -	2 890		Cu
Dy	n. b.	n. b.		0,6 -	19,8		Dy
Er	n. b.	n. b.		0,2 -	4,5		Er
Eu	n. b.	n. b.		0,7 -	12,2		Eu
F	n. b.	n. b.		2,2 -	738,7		F
Fe	8 600 -	35 900	21 750	8 800 -	82 800		Fe
Ga	< 6 -	36	15	0,9 -	54		Ga
Gd	n. b.	n. b.		1,1 -	22,7		Gd
Ge	k. A.	k. A.		1,1 -	10,5		Ge
Hf	n. b.	n. b.		1,0 -	10,7		Hf
Hg	n. b.	n. b.		3,4 -	18,0		Hg
Ho	n. b.	n. b.		0,07 -	0,67		Ho
I	n. b.	n. b.		1,0 -	17,1		I
In	k. A.	k. A.		0,07 -	3,7		In
Ir	n. b.	n. b.		0,03 -	0,46		Ir
K	n. b.	n. b.		2 700 -	38 700		K
La	< 6 -	191	29	5,1 -	380		La
Li	n. b.	n. b.		k. A.			Li
Lu	n. b.	n. b.		0,04 -	0,34		Lu
Mg	k. A.	k. A.		2 000 -	11 300		Mg

Tabelle 26

Vergleich der Streubreiten und Mittelwerte von Elementkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen

KOLLMANN (1976) (diese Arbeit)				FURR et al. (1976) 16 Städte der USA			
Streubreite		Mittelwert		Streubreite			
Mn	160 - 2 130	624		32 - 527		Mn	
Mo	< 5 - 98	30,6		1,2 - 40		Mo	
N	n. b.	n. b.		14 800 - 58 000		N	
Na	k. A.	k. A.		800 - 15 400		Na	
Nb	< 20 - 73	k. A.		k. A.		Nb	
Nd	< 30 - 147	k. A.		0,6 - 8,6		Nd	
Ni	19 - 1 530	313		36,4 - 562		Ni	
Os	n. b.	n. b.		0,06 - 3,18		Os	
P	n. b.	n. b.		9 600 - 27 200		P	
Pb	195 - 7 540	3 535		136 - 7 627		Pb	
Pd	n. b.	n. b.		0,5 - 16,2		Pd	
Pr	n. b.	n. b.		1,1 - 119		Pr	
Pt	n. b.	n. b.		0,05 - 0,74		Pt	
Rb	n. b.	n. b.		4,3 - 94,6		Rb	
Re	n. b.	n. b.		0,03 - 0,98		Re	
Ru	n. b.	n. b.		0,21 - 7,05		Ru	
S	n. b.	n. b.		k. A.		S	
Sb	< 10 - 5 750	18,0		2,6 - 44,4		Sb	
Sc	< 0,4 - 5	3		0,5 - 7,1		Sc	
Se	n. b.	n. b.		1,7 - 8,7		Se	
Sm				1,0 - 14,2		Sm	
Sn	37 - 680	296		111 - 492		Sn	
Sr	100 - 525	269		42 - 366		Sr	
Ta	n. b.	n. b.		0,11 - 1,45		Ta	
Tb	n. b.	n. b.		0,27 - 4,98		Tb	
Te	n. b.	n. b.		0,05 - 1,52		Te	
Th	n. b.	n. b.		2,3 - 16,3		Th	
Ti	630 - 6 480	2 910		1 080 - 4 580		Ti	
Tl	n. b.	n. b.		k. A.		Tl	
Tm	n. b.	n. b.		0,06 - 3,31		Tm	
U	n. b.	n. b.		0,8 - 6,4		U	
V	10 - 335	84		14,8 - 91,5		V	
W	< 16 - 154	k. A.		0,9 - 99,6		W	
Y	1 - 340	12		0,8 - 10,1		Y	
Yb	n. b.	n. b.		0,17 - 1,6		Yb	
Zn	1 210 - 16 000	4 727		560 - 6 890		Zn	
Zr	23 - 1 250	124		4,8 - 319		Zr	

Tabelle 26

Vergleich der Streubreiten und Mittelwerte von Elementkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen

	BERROW and WEBBER (1972) 42 Proben (England)		PAULY (1973) (Dänemark)		
	Streubreite	Mittelwert	Streubreite		
Ag	5 - 150	32	12 - 100		Ag
Al					Al
As			9 500 - 39 900		As
Au					Au
B	15 - 1 000	70			B
Ba	150 - 4 000	1 700	535 - 1 160		Ba
Be	1 - 30	5			Be
Bi	< 12 - 100	34	< 25 - 200		Bi
Br					Br
Ca			16 200 - 87 300		Ca
Cd	< 60 - 1 500	< 200	5 - 58		Cd
Ce					Ce
Cl					Cl
Co	2 - 260	24	3 - 59		Co
Cr	40 - 8 800	980	37 - 3 675		Cr
Cs					Cs
Cu	200 - 8 000	970	106 - 2 264		Cu
Dy					Dy
Er					Er
Eu					Eu
F					F
Fe	6 000 - 62 000	24 000	12 100 - 42 700		Fe
Ga	1 - 20	8			Ga
Gd					Gd
Ge					Ge
Hf					Hf
Hg			2,7 - 32,5		Hg
Ho					Ho
I					I
In					In
Ir					Ir
K			4 300 - 10 000		K
La	30 - 150	72			La
Li	10 - 150	45	4 - 14		Li
Lu					Lu
Mg			2 600 - 5 800		Mg

Tabelle 26

Vergleich der Streubreiten und Mittelwerte von Elementkonzentrationen in kommunalen Klärschlämmen

BERROW and WEBBER (1972)				PAULY (1973)			
42 Proben (England)				(Dänemark)			
Streubreite		Mittelwert		Streubreite			
Mn	150	- 2 500	500	209	- 1 330		
Pb	2	- 30	7				
N							
Na				3 600	- 13 700		
Nb							
Nd							
Ni	20	- 5 300	510	17	- 327		
Os							
P				16 200	- 58 000		
Pb	120	- 3 000	820	188	- 3 898		
Pd							
Pr							
Pt							
Rb							
Re							
Ru							
S				4 800	- 10 200		
Sb							
Sc	2	- 15	6				
Se							
Sm							
Sn	40	- 700	160				
Sr	80	- 2 000	340	42	- 775		
Ta							
Tb							
Tc							
Th							
Ti	1 000	- 4 500	2 000	1 500	- 3 480		
Tl							
Tm							
U							
V	20	- 400	75		10		
W							
Y	15	- 100	42				
Yb							
Zn	700	- 49 000	4 100	1 218	- 17 414		
Zr	30	- 3 000	310				

Tabelle 26

Vergleich mit rezenten Sedimenten und Bodenmittelwerten

TOBSCHALL und LASKOWSKI (im Druck) obere Sedimente des Glin- heimer Altrheines abwasserbelastet naturnah Auelehm					BOWEN (1966) Bodenmittelwert oder H = Häufigkeit in der oberen Erd- kruste nach WEDEPOHL (1967)	
Ag	106	~ 144	11,0	0,3	0,1	Ag
Al					71 000	Al
As	61,0	- 71,7	19,7	11,3	6	As
Au	0,48	- 0,76	0,09	0,004	H = 0,004	Au
B					10	B
Ba	1 880	- 2 200	669	334	1 000	Ba
Be					6	Be
Bi					H = 0,2	Bi
Br	38,0	- 130	13,1	6,4	5	Br
Ca					13 700	Ca
Cd	157	- 250	12,4	n. d.	0,1	Cd
Ce	40	- 52	34	68	50	Ce
Cl	1 780	- 1 900	1 100	n. d.	100	Cl
Co	33,4	- 41,0	12,1	10,7	15	Co
Cr	1 445	- 1 790	362	82,8	100	Cr
Cs	38,7	- 72,8	19,1	7,8	6	Cs
Cu	670	- 700	180	n. d.	20	Cu
Dy	1,8	- 3,2	2,8	4,5	H = 6,1	Dy
Er					H = 3,4	Er
Eu	0,67	- 0,84	0,66	1,08	H = 1,4	Eu
F					200	F
Fe	26 900	- 29 800	23 400	27 000	40 000	Fe
Ga	10,1	- 23,0	9,4	14,0	25	Ga
Gd					H = 8,8	Gd
Ge					1	Ge
Hf					6	Hf
Hg	63	- 120	12	0,3	0,03	Hg
Ho					H = 1,8	Ho
I					5	I
In					H = 0,07	In
Ir					H = 0,001	Ir
K					14 000	K
La	19,8	- 26,1	20,0	32,5	50	La
Li					50	Li
Lu	0,24	- 0,37	0,30	0,44	H = 1,1	Lu
Mg					5 000	Mg

Tabelle 26

Vergleich mit rezenten Sedimenten und Bodenmittelwerten

TOBSCHALL und LASKOWSKI (im Druck) obere Sedimente des Glin- heimer Altrheines					BOWEN (1966) Bodenmittelwert oder H = Häufigkeit in der oberen Erd- kruste nach WEDEPOHL (1967)	
	abwasserbelastet		naturnah	Auslehm		
Mn	556	-	760	417	770	800 Mn
Mo						1 Mo
N						N
Na						6 300 Na
Nb						H = 20 Nb
Nd	24		n. d.	34		H = 30 Nd
Ni	590	-	700	50	43	50 Ni
Os						H = 0,001 Os
P						650 P
Pb						30 Pb
Pd						H = 0,01 Pd
Pr						H = 7,6 Pr
Pt						H = 0,005 Pt
Re						Re
Rb	52,9	-	67,3	90,8	102,1	100 Rb
Ru						H = 0,001 Ru
S						700 S
Sb	60,5	-	94	7,8	0,9	6 Sb
Sc	5,2	-	6,7	6,9	10,2	8 Sc
Se	22,0	-	34,0	3,6	1,7	0,2 Se
Sm	3,4	-	3,7	3,2	5,3	H = 8,6 Sm
Sn						3 Sn
Sr						300 Sr
Ta	0,80-		1,34	0,70	0,97	H = 3,4 Ta
Tb	0,58			0,41	0,83	H = 1,4 Tb
Te						H = 0,001 Te
Th	4,2	-	6,4	5,8	9,1	5 Th
Ti						4 000 Ti
Tl						H = 1,3 Tl
Tm						H = 0,3 Tm
U	5,4	-	7,8	2,7	2,4	1 U
V						100 V
W	120	-	140	11,3	1,9	1,3 W
Y						40 Y
Yb	1,3	-	1,4	1,8	2,8	H = 3,4 Yb
Zn	5 590	-	7 100	810	n. d.	80 Zn
Zr						500 Zr

Literatur

- (1) BERROW, M. u. WEBBER, J., "Trace elements in sewage sludges",
J. Sci. Ed. Agric. 23, 93 - 109, 1972
- (2) BOWEN, H. J. M.: Trace elements in biochemistry, 235 p. London-
New York: Academic Press 1966
- (3) Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover und Deutsches Institut
für Wirtschaftsforschung, Berlin, "Untersuchungen über Angebot und
Nachfrage mineralischer Rohstoffe I Blei", Berlin und Hannover 1971
- (4) Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover und Deutsches Institut
für Wirtschaftsforschung, Berlin, "Untersuchungen über Angebot und
Nachfrage mineralischer Rohstoffe II Kupfer", Berlin und Hannover 1971
- (5) Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover und Deutsches Institut
für Wirtschaftsforschung, Berlin, "Untersuchungen über Angebot und
Nachfrage mineralischer Rohstoffe V Zink", Berlin und Hannover 1971
- (6) Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover und Deutsches Institut
für Wirtschaftsforschung, Berlin, "Untersuchungen über Angebot und
Nachfrage mineralischer Rohstoffe VI Molybdän", Berlin u. Hannover 1971
- (7) de HAAN, S., "Ergebnisse aus Versuchen mit Abwasserklärslamm",
Landwirtschaftl. Forschung 102 - 108, 1972
- (8) FURR, K., LAWRENCE, A. W., TONG, S. C., GRANDOLFO, M. C., HOFSTADER, R. A.,
BACHE, C. A., GUTEMANN, W. H. and LISK, D. J.: "Multielement and chlori-
nated hydrocarbon analysis of municipal sewage sludges of american
cities." Environm. Sci. Technol. 10, 683 - 687 (1976)
- (9) IMHOFF, K. u. IMHOFF, K. R., "Taschenbuch der Stadtentwässerung",
22. Auflage, München und Wien 1972
- (10) JANSSON, S. L., "Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft Schwedens",
Landwirtschaftl. Forschung 27, 1. Sonderheft 1972
- (11) Minerals Yearbook 1971, Bureau of Mines, Vol. I - III, Washington (1973)
- (12) NIEMITZ, W., "Giftstoffe im Abwasserschlamm", Müll- und Abfallbeseiti-
gung - Müll-Handbuch - Kennzahl 3490, Berlin 1966
- (13) PAULY, H., "Tungmetallforekomsten i slam fra renseanlæg og konsekvenser
for slutanvendelsen", Särtryck ur Sammanställning av konferenser i
samband med den internationella fackmässan om renhållning och avfall-
shantering, Jönköping 27.08. - 31.08.1973

- (14) PREUSS, E. und KOLLMANN, H., "Metallgehalte in Klärschlämmen",
Die Naturwissenschaften, 61. Jahrg. 1974, Heft 6, S. 270 - 271
- (15) SAMES, C. W., "Die Zukunft der Metalle", Suhrkamp, Frankfurt/Main 1974
- (16) SELBY, L. A., MARIENFELD, C. J., PIERCE, J. O.: The effects of trace
elements on human and animal health, J. A. V. M. A. 157, 1800 - 1808
- (17) SCHLEICHERT, U. und HELLMANN, H., "Auftreten und Herkunft von Zink
in Gewässern", Literaturbericht 1972/73, Koblenz 1973
- (18) SCHNEIDERHÖHN, H., "Lagerstättenkunde", Stuttgart 1964
- (19) TOBSCHALL, H. J., "Trace elements in surficial sediments of the
Ginsheimer Altrhein River collected during July 1974", persönliche
Mitteilung vom 16.09.1976
- (20) TUREKIAN, K. K. und WEDEPOHL, K. H., "Distributions of the elements in
some major units in the earth's crust", Bull. geol. Soc. Am., 72,
p. 175 - 192, (1961)
- (21) ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage Bd. 8,
Verlag Chemie, Weinheim 1974
- (22) Umweltbrief Nr. 13, "Abfallwirtschaftsprogramm '75 der Bundesregierung",
Bundesministerium des Innern, Bonn 1976
- (23) Umwelt und Chemie von A - Z, Freiburg 1975
- (24) WEDEPOHL, K. H., Geochemie, 1967
- (25) VARDAKIS, F., HAMPP, E und KOLLMANN, H., "Schwermetallgehalte kom-
munaler Klärschlämme und deren Aufnahme durch höhere Pflanzen am
Beispiel des Antimons", Bericht zum 2. Kolloquium ökologischer
Umweltschutz am 01.10.1976 in Witzenhausen. Mitteilungen aus dem
Ergänzungsstudium ökologische Umweltsicherung 1/1977, Kassel 1977

L e b e n s l a u f

Ich, Hermann Kollmann, wurde am 30. Januar 1945 in Landau an der Isar als Sohn des Bankrevisors Hermann Kollmann und seiner Frau Hildegard geboren.

Nach dem Abitur am Hans-Carossa-Gymnasium in Landshut/Bayern und dem Wehrdienst studierte ich 12 Semester an der Technischen Universität München, an der ich den Grad eines Diplommineralogen erlangte. Anschließend an ein Aufbaustudium "Ökologische Umweltsicherung" an der Gesamthochschule Kassel trat ich als Umweltschutzingenieur in den Dienst der Stadt Landshut.

